УДК 53.043; 539.5

ГАЗОСТРУЙНОЕ ОСАЖДЕНИЕ АЛМАЗА НА СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, ПОКРЫТОЙ СЛОЕМ WC-Со ИЛИ Мо

А. К. Ребров^{*}, И. С. Батраев^{**}, Т. Т. Бъядовский^{*}, Е. В. Гладких^{***}, А. С. Усеинов^{***}, М. Н. Хомяков^{****}

* Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

- ** Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
- *** Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, 142190 Троицк, Россия
- **** Институт лазерной физики СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия E-mails: rebrov@itp.nsc.ru, ibatraev@gmail.com, timurbyadovski@gmail.com, ekat.gladkih@yandex.ru, useinov@mail.ru, mnkhomy@gmail.com

Представлены результаты исследования процесса роста алмазных структур на стальных образцах с использованием промежуточных слоев из молибдена и карбида вольфрама, цементированного кобальтом. Промежуточные слои наносились с помощью метода детонационного распыления. Последующее осаждение алмазных пленок на покрытые стальные образцы осуществлялось с использованием газоструйного метода и специального термокаталитического реактора с протяженными активирующими поверхностями. Для интенсификации процесса зародышеобразования на поверхности промежуточных слоев проводился предварительный засев образцов в коллоидном растворе, содержащем наноалмазы. Для получения информации о фазовом и структурном составе полученных образцов и о морфологии поверхности пленок использовались сканирующая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия и рентгеновская дифракционная спектроскопия. Трибологические свойства изучались с помощью нанотвердомера, а также методом вдавливания по Роквеллу.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, алмазное покрытие, детонационное напыление, промежуточные слои, механические измерения.

DOI: 10.15372/PMTF20190613

Введение. Возможность передавать уникальные свойства алмаза [1, 2] объектам технического приложения придает исследованиям в области синтеза тонких алмазных пленок на подложках из различных материалов большую значимость. Особую актуальность данное направление исследований получило при производстве различного технологического оборудования (например, режущего инструмента). Осаждение алмазных покрытий на поверхности режущих кромок инструмента значительно увеличивает срок его службы и как

[©] Ребров А. К., Батраев И. С., Бъядовский Т. Т., Гладких Е. В., Усеинов А. С., Хомяков М. Н., 2019

следствие повышает экономическую эффективность. Основной проблемой исследований в данной области является повышение прочности адгезии между алмазным покрытием и материалом подложки [3]. Режущие инструменты, как правило, изготавливаются из быстрорежущих сталей. Однако сталь малопригодна для прямого осаждения алмаза. Одной из основных причин этого является высокая растворимость углерода в стали, которая обусловливает увеличение времени нуклеации. Также присутствие железа способствует графитизации осаждаемого покрытия. Большую роль играет коэффициент линейного расширения материала, который определяет адгезию CVD-алмаза (chemical vapor deposition) с материалом подложки. Для стали он достаточно высок: $16 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, в то время как у алмаза этот показатель равен 10^{-6} K⁻¹.

Перспективным решением является использование промежуточных слоев между стальной поверхностью и алмазным покрытием. Промежуточный слой должен выполнять следующие функции: предотвращать диффузию железа из объема подложки, создавать высокую плотность центров зародышеобразования и обеспечивать постепенное изменение коэффициентов теплового расширения для улучшения адгезии между алмазным покрытием и стальной подложкой. В качестве материалов промежуточных слоев обычно используются тугоплавкие металлы W, Ta, Mo, V, Cr, Zr, Ti, а также карбиды и нитриды этих металлов [4, 5]. Также использование многослойных структур является эффективным способом достижения высокой адгезионной прочности [6]. Таким образом можно разделить промежуточный слой на диффузионный и нуклеационный слои, а также обеспечить постепенное изменение коэффициента теплового расширения. Основной задачей исследований является выбор материалов, максимально удовлетворяющих перечисленным требованиям. Важным фактором является выбор требуемой толщины и структуры слоя, а также метода, позволяющего получить материал с указанными свойствами.

В настоящей работе в качестве промежуточных слоев предлагается использовать тугоплавкие металлы, в частности молибден и карбид вольфрама с кобальтом. Твердый сплав карбида вольфрама с кобальтом широко используется для создания различных режущих инструментов. Кобальт служит связующей фазой между кристаллитами карбида вольфрама. В стандартных сплавах массовая доля кобальта составляет $6 \div 10$ %, увеличение содержания этого элемента позволяет повысить прочность материала [7]. Нанесенный промежуточный слой WC-Co имеет повышенную массовую долю кобальта (до 14 %) для дополнительного упрочнения стальной поверхности. Как и железо, кобальт является катализатором химических реакций, ведущих к графитизации растущего покрытия [8]. Для предотвращения воздействия кобальта подложки предварительно обрабатывались химическими реагентами, что способствует частичному удалению кобальта из приповерхностного слоя [9]. Однако удаление цементирующей фазы способствует уменьшению прочности материала. Для предотвращения этого также можно использовать дополнительные промежуточные диффузионные слои [10]. Молибден является одним из наиболее предпочтительных материалов для обеспечения гетероэпитаксиального роста алмазных пленок [6]. Применение молибденового промежуточного слоя способствует увеличению плотности центров зародышеобразования, которая на поверхности молибдена на 1–2 порядка выше, чем на поверхности других карбидообразующих материалов [11]. Наличие молибденового промежуточного слоя также уменьшает шероховатость получаемых микро- и наноалмазных покрытий и обеспечивает рост более равномерной пленки [12]. Более того, молибден обеспечивает хорошую адгезию со стальной поверхностью [13]. С учетом этого в настоящей работе исследование осаждения алмазных структур на подложках из быстрорежущей стали проводилось с использованием промежуточных слоев из молибдена и двойного слоя WC-Co с тонким диффузионным слоем Mo, нанесенным методом детонационного напыления. На рис. 1 показаны варианты промежуточных слоев.



Рис. 1. Варианты промежуточных слоев: *a* — образец 1 (сталь + Мо); *б* — образец 2 (сталь + WC–Co + Мо)

1. Экспериментальное исследование. В качестве исходных образцов для напыления использовались подложки диаметром 25 мм и толщиной 3 мм, выполненные из быстрорежущей стали марки P18, имеющей следующий химический состав: С — 0,73 \div 0,83 %, Si — <0,5 %, Mn — <0,5 %, Ni — <0,4 %, S — <0,03 %, P — <0,03 %, Cr — 3,8 \div 4,4 %, W — 17,0 \div 18,5 %, Mo — <1 %, V — 1,0 \div 1,4 %, Co — <0,5 %; Fe — \approx 73 %. Эта сталь широко применяется для изготовления резцов, сверл, фрез, буровых долот, разверток, зенкеров, метчиков, протяжек, для обработки конструкционных сталей с прочностью до 1000 МПа, от которых требуется сохранение режущих свойств при нагревании во время работы до температуры более 600 °C.

Промежуточные слои нанесены с помощью детонационного комплекса CCDS2000, разработанного в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. Комплекс и метод осаждения описаны в работах [14, 15]. Данный метод основан на принципе разгона и разогрева напыляемых частиц порошкового материала продуктами газовой детонации углеводородных топлив (в основном ацетилена) в смеси с кислородом в аппаратах с проточной подачей газовых компонентов. От других методов напыления (газопламенного, плазменного, высокоскоростного) детонационное напыление отличается импульсным характером процесса. Вследствие большой скорости распыляемых частиц покрытия имеют низкую пористость (1%) и высокую прочность связи с подложкой. При напылении молибдена использовалась стехиометрическая ацетиленокислородная смесь. Степень заполнения ствола диаметром 20 мм и длиной 1000 мм составляла 60 %, расстояние до мишени — 100 мм, средний размер частиц распыляемого порошка равен 15÷45 мкм. При данных значениях параметров покрытия из молибдена имели адгезию порядка 100 МПа, пористость менее 1 % и микротвердость порядка 600 HV₃₀₀ [16]. Вследствие большой степени шероховатости осажденных промежуточных слоев поверхность была отполирована. Толщина промежуточного слоя после полировки составляла 150 мкм, шероховатость поверхности менее 1 мкм. Полученный промежуточный слой имел следующий массовый состав: Мо — 91,1 %, W — 5,49 %, Co — 3,41 %.

Порошок исходного сырья для осаждения слоя карбида вольфрама с кобальтом содержал WC (88 %) и Co (12 %) при среднем размере частиц 15 ÷ 38 мкм. Толщина покрытия после полировки составляла 300 мкм, шероховатость поверхности менее 1 мкм. Элементный анализ поверхности слоя из WC–Co выявил следующий состав: W (86,23 %) и Co (13,77 %). Дополнительный слой Мо, нанесенный на слой WC–Co, осаждался при тех же условиях, что и для нанесения единичного молибденового слоя. Толщина слоя Мо составляет 5 мкм.

Алмазные структуры осаждались методом газоструйного осаждения с использованием специального термокаталитического реактора [17]. Осаждение выполнено на газодинами-

ческом комплексе Института теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН. Предлагаемый способ основан на термической активации углеродсодержащей газовой смеси за счет ее взаимодействия с протяженными нагретыми поверхностями, такими как цилиндрические каналы, выполненные из тугоплавких металлов. Протяженные поверхности увеличивают степень диссоциации водорода вследствие множественных столкновений молекул с горячей поверхностью [18, 19]. В работе [20] показана применимость этого метода для получения поликристаллических алмазных структур с достаточно высокой скоростью на подложках из молибдена. Алмазные пленки наносились на различные промежуточные слои при следующих значениях параметров: температура активатора — 2000 °C, температура подложки — 850 °C, концентрация метана — 0,5 %, давление — 2666 Па, расход газа (суммарный в двух каналах) — 1500 + 375 нсм³/мин, расстояние от активатора до подложки — 10 мм, время осаждения — 120 мин.

Для интенсификации процесса нуклеации подложки предварительно обрабатывались путем ультразвукового травления в коллоидном растворе из синтетических наноалмазов с размером частиц 4 ÷ 6 нм, полученных методом детонационного синтеза [21]. Процесс предварительной обработки подложки включал стандартные этапы: образцы подвергались механической полировке, ультразвуковой промывке в растворе этанола в течение 30 мин, травлению в смеси этанола и коллоидного раствора наноалмазов в течение 30 мин, промывке в этаноле в течение 30 мин и последующей сушке в атмосфере инертного газа (аргона).

2. Результаты исследования и их обсуждение. Для получения информации о фазовом и структурном составе полученных образцов и о морфологии поверхности пленок использовались сканирующая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия и рентгеновская дифракционная спектроскопия.

2.1. Исследование алмазных покрытий. На рис. 2 представлена морфология поверхности алмазной пленки на промежуточном слое из молибдена (образец 1 на рис. 1). На рис. 2, а отчетливо видно, что сформировалась сплошная тонкая углеродная пленка. Скорость роста пленки определена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в области поперечного сечения подложки (см. рис. 2, 6, 6). Окончательная толщина пленки составила 3 мкм при средней скорости роста до 1,5 мкм/ч.

На следующем этапе алмазные структуры наносились на сталь с двойным промежуточным слоем из WC–Co + Mo. В настоящей работе использовался двойной промежуточный слой, включающий WC–Co с высоким содержанием кобальта для дополнительного упрочнения поверхности стали [22], а также тонкий нуклеационный слой из молибдена для нейтрализации эффектов, вызванных наличием кобальта. На рис. 3, a, 6 представлены СЭМ-фотографии поверхности данного образца (образец 2 на рис. 1). В этом случае также сформирована непрерывная тонкая углеродная пленка. Полученное покрытие состоит из отдельных кристаллов или кристаллитов и кластеров размером порядка нескольких микрометров. Общая толщина углеродной пленки приблизительно равна 2 мкм (см. рис. 3, e).

Покрытие, полученное на промежуточном слое молибдена, идентифицировалось в качестве композитной пленки, состоящей из микрокристаллов алмаза и аморфного углерода в виде плотных микрокристаллических структур со средним размером кристаллитов, не превышающим нескольких микрометров. На раман-спектре видна четко выраженная алмазная линия первого порядка при сдвиге волнового числа 1334 см⁻¹, также спектр содержит D-пик при сдвиге волнового числа 1380 см⁻¹ и "широкий" пик при сдвиге волнового числа 1565 см⁻¹ (рис. 4,*a*), соответствующий связанному sp²-углероду (G-пик) [23]. Небольшой пик при смещении, равном 1140 см⁻¹, может быть обусловлен наличием полимерных цепей, таких как трансполиацетилен [24].





Рис. 2. СЭМ-фотографии алмазной пленки на промежуточном слое из молибдена (образец 1):

a — поверхность пленки, б — пленки в поперечном сечении подложки (1 — алмазное покрытие, 2 — промежуточный слой молибдена), в — промежуточный слой после осаждения

Спектр комбинационного рассеяния пленки, нанесенной на двойной промежуточный слой WC–Co + Mo, содержит интенсивный острый алмазный пик при смещении $s = 1334 \text{ см}^{-1}$ и небольшой G-пик при смещении $s = 1522 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4, δ). При использовании тонкого нуклеационного слоя Mo интенсивность рассеяния алмазного пика увеличивается, в то время как интенсивность рассеяния G-пика становится меньше.

Для того чтобы точно определить наличие алмазной фазы, образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа (XRD). Фазовый состав определялся путем сравнения положений и интенсивностей дифракционных пиков с дифракционными (PC-PDF) и структурными (ICSD) базами данных. Анализ рентгенограмм показывает, что образец 1 (рис. 5) содержит фазы карбида молибдена Mo₂C (ICSD № 1326) и MoC (ICSD № 77156), а также алмазную фазу. Образец 2 (рис. 6) содержит фазы карбида вольфрама W₂C, смешанного карбида молибден-вольфрама (Mo_{0,5}W_{0,5})C, карбидов кобальта-молибдена Co₆Mo₆C и кристаллитов алмаза с гранями (111), (220) при соответствующих значениях угла рассеяния, равных $2\theta = 43.9$; 75,3°.

Для получения дополнительной информации об образцах спектры комбинационного рассеяния аппроксимировались с помощью функций Лоренца и Гаусса. После процедуры разложения спектра были определены следующие параметры.

Качество алмазной пленки оценивалось по формуле [25]

$$f_q = \frac{75I_{diam}}{75I_{diam} + \Sigma I_{non.diam}} \cdot 100 \%,$$





Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности алмазной пленки на промежуточном слое из WC–Co + Mo (образец 2) при различном увеличении $(a, \ b)$ и поперечное сечение образца (b):

1 — алмазное покрытие, 2 — Мо
,3 — WC–Со



Рис. 4. Раман-спектры углеродных пленок, осажденных на различных промежуточных слоях:

a — образец 1,
 δ — образец 2



Рис. 5. XRD-спектр алмазной пленки на слое Мо (образец 1): 1 — МоС, 2 — Мо₂С, 3 — алмазное покрытие Рис. 6. XRD-спектр алмазной пленки на двойном слое (образец 2): 1 — W₂C, 2 — (Мо_{0,5}W_{0,5})C, 3 — Со₆Мо₆C, 4 — алмазное покрытие

Таблица 1

Характеристики алмазных покрытий, полученные с помощью разложения раман-спектров

Номер образца	Волновое число, см ⁻¹	$I_{\rm D}/I_{\rm G}$	$f_q, \%$	σ, ΓΠα	FWHM, cm^{-1}
1	1334	2,491 0.878	60 98	1,134	19,13 37.00
2	1334	0,878	98	1,134	37,00

где I_{diam} , $\Sigma I_{non.diam}$ — интегральные интенсивности алмазного пика и суммы пиков sp²углерода. Остаточные напряжения в пленке рассчитывались по формуле [26]

$$\sigma = -0.567\,\Delta\tilde{\nu},\tag{1}$$

где $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_m - \tilde{\nu}_0$ — разность между результирующим волновым числом и волновым числом для невозмущенной линии спектра 1332 см⁻¹. В табл. 1 приведены характеристики покрытий, полученные после разложения спектров ($I_{\rm D}$, $I_{\rm G}$ — интенсивности рассеяния D-пика и G-пика, FWHM — полная ширина на уровне половинной амплитуды). Смещение линии, соответствующей алмазу, для покрытий, полученных на стальных подложках с использованием промежуточных слоев, имеет небольшие отклонения от положения при $\tilde{\nu} = 1332$ см⁻¹, что соответствует значению остаточного напряжения, приблизительно равному 1 ГПа. Следовательно, наличие промежуточных слоев может обеспечить плавное изменение коэффициента теплового расширения в направлении от подложки к растущей алмазной пленке.

2.2. Механические свойства полученных покрытий. Твердость и износостойкость алмазных покрытий при механических нагрузках являются важными параметрами, определяющими трибологические свойства поверхности. Механические свойства пленок исследованы на сканирующем нанотвердомере NanoScan-4D, разработанном в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (Троицк, Россия). Устройство выполняет функции наноразмерного наноиндентора, атомно-силового микроскопа, склерометра, трибометра. Для проведения механических испытаний устройство оснащено алмазным индентором Берковича (с углом раствора 142° и радиусом наконечника, приблизительно равным 50 нм).

Τ	\mathbf{a}	б	Л	И	ц	\mathbf{a}	2
---	--------------	---	---	---	---	--------------	---

Значения твердости алмазных покрытий на различных поверхностях

Тип образца	HD, $\Gamma\Pi a$
Образец 1	54 ± 15
Образец 3 (алмазное покрытие на молибденовой подложке) [20]	72 ± 12
Образец 4 (алмазное покрытие на молибденовой подложке) [20]	92 ± 20



Рис. 7. Зависимость твердости покрытия от глубины вдавливания для различных образцов:

1— образец 1, 2 — образец 3, 3 — образец 4

Проведено сравнение свойств алмазных пленок, полученных на подложках из твердого молибдена, а также на стальных подложках с использованием тонкого слоя молибдена, нанесенного методом детонационного напыления. Покрытые алмазной пленкой молибденовые диски [20] и стальные подложки с молибденовым промежуточным слоем, покрытым алмазной пленкой, использовались для испытаний с помощью индентора. Твердость измерялась путем инструментального вдавливания в соответствии с рекомендациями ISO 14577. Этот метод основан на измерении и анализе зависимости нормальной нагрузки индентора от глубины его проникания в образец. Испытания проводились при следующих значениях параметров: максимальная нагрузка 1 H, время нагружения 10 с, время выдерживания максимальной нагрузки 2 с. Измеренные значения твердости алмазных покрытий HD приведены в табл. 2.

Для того чтобы определить зависимость твердости от глубины вдавливания в алмазную пленку, измерения проводились с помощью метода динамического механического анализа (часто называемого непрерывным измерением жесткости). Данный метод основан на том, что к поступательному движению индентора на стадии нагружения добавляются гармонические колебания, поэтому большое количество циклов нагружения-разгрузки осуществляется в рамках одного испытания. Это позволяет получить практически непрерывную зависимость твердости от глубины вдавливания индентора. Выбирались следующие параметры испытаний: максимальная глубина вдавливания 3500 нм, время нагружения 120 с, частота колебаний индентора 10 Гц, амплитуда колебаний 30 нм. Полученные зависимости твердости HD от глубины вдавливания *H*_{ind} показаны на рис. 7. Видно, что с увеличением глубины вдавливания значения твердости для всех образцов уменьшаются. По-видимому, такая зависимость обусловлена неоднородностью покрытия по толщине. Более того, с увеличением глубины вдавливания материал подложки начинает оказывать влияние на величину твердости.



Рис. 8. Поверхности образцов после вдавливания при нагрузке 470 Н: *a* — образец 1, *б* — образец 2



Рис. 9. Поверхность образца 1 с выбранной областью для EDX-анализа: 1 — алмазное покрытие, 2 — трещина

Таблица З

Элементный состав поверхности и трещины на слое Мо (образец 1)

Исследуемая область	С		М	.0	W		
	Массовая доля, %	Атомная доля, %	Массовая доля, %	Атомная доля, %	Массовая доля, %	Атомная доля, %	
Поверхность Трещина	$87,50 \\ 22,94$	$98,26 \\ 70,39$	$12,26 \\ 77,06$	$1,72 \\ 29,61$	0,24	0,02	



Рис. 10. Поверхность образца 2 с выбранной областью для EDX-анализа: 1 — алмазное покрытие, 2 — трещина

Таблица -

Элементный состав поверхности и трещины на слое WC-Co + Mo (образец 2)

	С		Со		Мо		W	
Исследуемая область	Массовая доля, %	Атомная доля, %						
Поверхность Трещина	72,83	95,51 —	$0,29 \\ 23,34$	$0,08 \\ 35,60$	$26,89 \\ 60,11$	$4,41 \\ 56,31$	16,54	8,09

Адгезия полученных покрытий на стальных подложках с промежуточными слоями исследовалась методом Роквелла [22]. Индентирование проводилось алмазным конусом при нагрузке, равной 1470 Н (шкала твердости по Роквеллу HRC) в нескольких точках образцов 1 и 2. На рис. 8 приведены фотографии поверхностей после вдавливания индентора. В обоих случаях после вдавливания сильного разрушения и расслоения покрытия не наблюдается. Разрушение происходит по краям в виде трещин и локальных сколов небольших участков поверхности.

Для оценки диффузионных свойств промежуточных слоев проводился элементный анализ EDX на поверхности трещины. Исследовались поверхность алмазной пленки и поверхность промежуточного слоя на дне трещины алмазного покрытия (рис. 9).

Результаты анализа EDX (табл. 3) свидетельствуют об отсутствии железа на межслойной поверхности и наличии алмазной пленки, что указывает на достаточную толщину промежуточного слоя Мо и его плотность для предотвращения диффузии железа. Также отсутствие сколов указывает на низкие внутренние напряжения в пленке. Это достигается при плавном изменении коэффициента теплового расширения при переходе из стали в осажденную алмазную пленку. Диффузия атомов углерода блокируется в слое молибдена и карбида молибдена, образующегося на начальной стадии синтеза при взаимодействии углерода с нагретым молибденом.

В случае использования двойного слоя (образец 2) получены следующие результаты. На нерасслаивающейся поверхности алмазного покрытия (рис. 10,a) массовая доля кобальта составляет приблизительно 0,29 % (табл. 4). В областях расслоения покрытия (рис. $10, \delta$) массовая доля кобальта достигала 23 % (см. табл. 4). Заметим, что частичная диффузия кобальта может приводить к слабой адгезии деталей покрытия. Заключение. В работе исследовались алмазные покрытия на подложках из быстрорежущей стали с использованием промежуточных слоев Мо и WC–Co. Механические свойства образцов с алмазными покрытиями изучались с использованием инструментальной техники наноиндентирования и метода Роквелла.

Газоструйный синтез алмазной фазы осуществлялся на молибденовой защитной прослойке, осажденной методом детонационного напыления на Fe- и Co-содержащие материалы. Полученные спектры комбинационного рассеяния и дифракции рентгеновских лучей свидетельствуют о наличии алмазной фазы. Также установлено, что промежуточный слой Мо блокирует диффузию железа к поверхности и обеспечивает плавное изменение коэффициента линейного расширения между сталью и алмазом. Результаты исследования адгезионной прочности покрытий показывают, что при нагрузке на индентор, равной 1470 H, сильного разрушения покрытий не происходит. Элементный анализ не выявил наличия железа на поверхности пленки.

ЛИТЕРАТУРА

- Spitsyn B. V., Bouilov L. L. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces // J. Crystal Growth. 1981. V. 52, N 1. P. 219–226.
- Blank V., Popov M., Pivovarov G., et al. Mechanical properties of different types of diamond // Diamond Relat. Materials. 1999. V. 8. P. 1531–1535.
- Buijnsters J. G., Shankar P., van Enckevort W. J. P., et al. The adhesion of hot-filament CVD diamond films on AISI type 316 austenitic stainless steel // Diamond Relat. Materials. 2004. V. 13. P. 848–857.
- 4. Damm D. D., Contin A., Barbieri F. C., et al. Interlayers applied to CVD diamond deposition on steel substrate: A review // Coatings. 2017. V. 7, N 9. P. 141–166.
- Neto V. F., Shokuhfar T., Oliveira M. S. A., et al. Polycrystalline diamond coatings on steel substrates // Intern. J. Nanomanufactur. 2008. V. 2, N 3. P. 99–115.
- Poulon-Quintin A., Faure C., Teule-Gay L., Manaud J. P. A multilayer innovative solution to improve the adhesion of nanocrystalline diamond coatings // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 331, N 1. P. 27–34.
- Chandran M., Sammler F., Uhlmann E., et al. Wear performance of diamond coated WC– Co tools with a CrN interlayer // Diamond Relat. Materials. 2017. V. 73. P. 47–55.
- Liu M. N., Bian Y. B., Zheng S. J., et al. Growth and mechanical properties of diamond films on cemented carbide with buffer layers // Thin Solid Films. 2015. V. 584. P. 165–169.
- Polini R., Barletta M., Cristofanilli G. Wear resistance of nano- and micro-crystalline diamond coatings onto WC–Co with Cr/CrN interlayers // Thin Solid Films. 2010. V. 519, N 5. P. 1629–1635.
- Naguib N. N., Elam J. W., Birrel J., et al. Enhanced nucleation, smoothness and conformality of ultrananocrystalline diamond (UNCD) ultrathin films via tungsten interlayers // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 430. P. 345–350.
- Liu H. Diamond chemical vapor deposition nucleation and early growth stages / H. Liu, D. S. Dandy. New Jersey: Noyes Publ., 1995.
- Buijnsters J. G., Vázquez L., Galindo R. E., ter Meulen J. J. Molybdenum interlayers for nucleation enhancement in diamond CVD growth // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. P. 2885–2891.
- Kundrát V., Zhang X., Cooke K., et al. A novel Mo–W interlayer approach for CVD diamond deposition on steel // AIP Adv. 2015. V. 5. 047130.

- Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I. Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications // J. Thermal. Spray Technol. 2011. V. 20. P. 791–801.
- Dudina D. V., Batraev I. S., Ulianitsky Yu. V., Korchagin M. A. Possibilities of the computer-controlled detonation spraying method: a chemistry viewpoint // Ceram. Intern. 2014. V. 40. P. 3253–3260.
- Ulianitsky V., Batraev I., Shtertser A., et al. Detonation spraying of refractory metals // Proc. of the Intern. thermal spray conf., Dusseldorf (Germany), June 7–9, 2017. Red Hook (N. Y.): Curran Assoc., Inc., 2017. V. 336. P. 572–576.
- Rebrov A. K., Andreev M. N., B'yadovskiy T. T., et al. The reactor-activator for gas-jet deposition of diamond structures // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. 103902.
- Plotnikov M. Yu., Shkarupa E. V. Heterogeneous activation of rarefied hydrogen in thin tubes // Vacuum. 2016. V. 129. P. 31–37.
- 19. Ребров А. К. Возможности газофазного синтеза алмазных структур // Успехи физических наук. 2017. Т. 187, № 2. С. 193–200.
- Rebrov A. K., Andreev M. N., Bieiadovskii T. T., Kubrak K. V. Growth of diamond structures using high speed gas jet deposition activated in heated tungsten channels // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 325. P. 210–218.
- Dolmatov V. Y. Detonation synthesis ultradispersed diamond: properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 607–626.
- Wei Q., Yu Z. M., Ashfold M. N. R., et al. Fretting wear and electrochemical corrosion of well-adhered CVD diamond films deposited on steel substrates with a WC–Co interlayer // Diamond Relat. Materials. 2010. V. 19. P. 1144–1152.
- 23. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // Philos. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. 2004. V. 362. P. 2477–2512.
- Wei Q., Ashfold M. N. R., Mankelevich Yu. A., et al. Diamond growth on WC–Co substrates by hot filament chemical vapor deposition: effect of filament-substrate separation // Diamond Relat. Materials. 2011. V. 20. P. 641–650.
- Silva F., Gicquel A., Tardieu A., et al. Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density // Diamond Relat. Materials. 1996. V. 5. P. 338–344.
- Ralchenko V. G., Smolin A. A., Pereverzev V. G., et al. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer // Diamond Relat. Materials. 1995. V. 4. P. 754–758.

Поступила в редакцию 27/V 2019 г., после доработки — 27/V 2019 г. Принята к публикации 27/V 2019 г.