

Физика плазмы и плазменные методы

УДК 537.5; 621.921

Алмазные CVD-покрытия режущих инструментов (обзор)

К. Ф. Сергейчев

Повышение требований к режущим инструментам, используемым в разных сферах деятельности, начиная от обработки твёрдых материалов до хирургических операций, в отношении твёрдости, химической инертности и стойкости к износу заставляет совершенствовать существующую технологию производства алмазного инструмента, последовательно приближая эти параметры к характеристикам самого алмаза. Вопрос жизнестойкости инструментов наиболее актуален сегодня в нефтегазодобывающей отрасли, где для бурения скальных пород используются вращательные долота, оснащенные PDC (Polycrystalline Diamond Cutter) фрезами, которые производят спеканием при чрезвычайно высоких значениях давления и температуры.

В обзоре рассматриваются особенности производства PDC-резов, их характеристики и ограничения по условиям применения. Стойкость PDC-фрез, цементированных кобальтом, ограничена максимально допустимой температурой $\sim 700^\circ\text{C}$ из-за разницы коэффициентов температурного расширения алмазного абразива и цементирующей связки, а также из-за графитизации алмаза кобальтом. Обзор ориентирован на инженеров, связанных с обработкой твёрдых и абразивных материалов. В нём объединены сведения, представленные в российских и зарубежных публикациях по вопросам технологии производства PDC-резов и их упрочнения методами, CVD-осаждения поликристаллических алмазных плёнок. В заключение обсуждаются возможности применения СВЧ-реакторов ARDIS-100 и СВЧ-факела для CVD-синтеза алмазных покрытий.

PACS: 81.05.Uw, 03.67.-a, 87.64k, 81.05.Cy

Ключевые слова: сверхтвёрдые материалы, MPA-CVD, газофазное химическое осаждение, плазма, СВЧ, разряд, факел, водород, углеводород, PDC, поликристалл, алмаз, резец, монокристалл, графит, карбид вольфрама, цементирование, кобальт, твердость, износостойкость, травление, температура, скорость осаждения, покрытие.

Введение

Сверхтвёрдые материалы [1] широко используются в обрабатывающих инструментах, причем среди них наиболее известны поликристаллический алмазный композит PDC (Polycrystalline Diamond Compact) и поликристаллический кубический нитрид бора PcBN. PcBN-инструменты используются в основном для обработки твердых сплавов на основе железа, тогда как PDC-инстру-

менты чаще используются для обработки высокоабразивных цветных сплавов и композитов. Режущая часть инструмента делается из сверхтвердого поликристаллического материала в виде вставки, которая вырезается из пластины PDC-алмаза или кристалла cBN, на металлической или керамической подложке и припаивается (приклеивается) на несущую основу из цементированного карбида.

Алмаз и cBN-кристаллы и заготовки синтезируются и спекаются при высоком давлении и высокой температуре (НПНТ) (при условиях около 50 кбар и 1500°C). Из-за высокочрезвычайно затратного НПНТ-производства PDC- и PcBN-инструменты очень дороги. Эти инструменты ограничиваются относительно немногими видами и, как правило, они имеют плоскую геометрию режущей части. Тем не

Сергейчев Константин Фёдорович, зав. лабораторией.
Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.
Тел. 8 (499) 503-82-39. E-mail: k-sergeichev@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 24 июня 2015 г.

© Сергейчев К. Ф., 2015

менее, PCD- и PcBN-инструменты по-прежнему лучшие в своей области и применяются для экономической обработки материалов, крайне трудных для обычного точения (резания).

Сверхтвердые инструменты являются быстро развивающимся сегментом рынка режущего инструмента. Обработывающие роботизированные центры оснащаются большим арсеналом твердосплавных инструментов и элементов с упрочняющими покрытиями. Очевидно, что увеличение жизнеспособности инструментов — это огромный резерв повышения экономической эффективности производств, так как способствует сокращению доли непроизводительных потерь времени на переснастку сложных роботизированных комплексов.

Потребители в этом сегменте — США, Канада Европа, Россия, Китай, Индия, Бразилия, а также другие развитые и развивающиеся страны. Современный мировой рынок обрабатывающих инструментов с сверхтвердыми алмазными покрытиями ориентирован, в первую очередь, на автомобильную и авиационную промышленности, на ракетно-космическое производство, т. е. на индустриальные отрасли, связанные с обработкой твердых, термостойких и абразивных сплавов, среди которых, прежде всего, сплавы титана, Al—Si-сплавы и пр.

Помимо PCD- и PcBN-инструментов, в производстве используется многообразие форм сменных пластин токарных резцов и фрез из твердых сплавов BK-6, BK-8, дополнительно упрочнённых покрытиями из TiC, TiN, Al₂O₃, AlN [2], которые показали высокую производительность в обработке железосодержащих материалов, но в то же время проявили плохие качества при сухой обработке Al—Si-сплавов, на обработку которых постоянно растет спрос, например, в моторостроении. Эти покрытия страдают от быстрого износа из-за сильной адгезии и химического взаимодействия с Al—Si, выражающегося в образовании «пригара» на кромках инструмента при сухом резании. Естественно, что в этом случае на передний план выходит алмаз в качестве покрытия инструмента, который способен обеспечить «антипригарные» характеристики благодаря низкому коэффициенту трения и химической инертности, в частности, и по отношению к Al—Si-сплавам.

Алмазные инструменты сегодня активно используются и в бурении недр для поиска и добычи углеводородов [3]. Базовым инструментом буровой техники становится фрезерное долото вращательного бурения, режущие элементы которого движутся по забою скважины и режут породу. Хотя стоимость долот, оснащенных PDC-резцами с алмазным режущим покрытием, составляет не-

сколько процентов от общей стоимости скважины, от качества режущего вооружения долот и стойкости на износ зависит скорость бурения, количество рейсов и максимальная протяженность проходки скважин, которые и определяют экономические показатели разработки скважин. Усовершенствование режущего вооружения долот и обслуживающих механизмов стабилизирует забойное движение, снижает вибрацию долот, способствует быстрому и эффективному бурению.

Увеличение производительности долот влечёт за собой необходимость преодоления других ограничений, отражающихся на производительности бурового инструмента, например, таких как рабочий ресурс подшипников скольжения, поскольку износостойкое режущее вооружение долот и агрессивное бурение в глубоко залегающих твёрдых породах требует увеличения нагрузок на долото и, соответственно, более долговечных подшипников. По сравнению с подшипниками качения, подшипники скольжения более долговечны и выдерживают гораздо более высокие нагрузки, благодаря тому что они распределяются на большую площадь опоры. Для увеличения рабочего ресурса подшипников скольжения их поверхность выстилают PDC-алмазными элементами, имеющими низкий коэффициент трения. Упрочнение и повышение износостойкости поверхности подшипников решается также с помощью дополнительного нанесения алмазного покрытия.

Режущие PDC-элементы долот, их характеристики и особенности производства

Энергия бурения породы определяется необходимым разрушающим воздействием. Из всех основных механизмов разрушения породы резание является более эффективным, потому что прочность пород на растяжение меньше прочности на сжатие [3]. Долота PDC бурят быстрее за счёт резания и потребляют меньше энергии, чем долота, рассчитанные на долбление породы. Алмаз, являющийся самым твёрдым материалом, известным человеку, в 10 раз твёрже стали, в 2 раза твёрже и в 10 раз устойчивее карбида вольфрама к износу. При этом алмаз в 20 раз прочнее на сжатие, чем гранит, имеет при этом самый низкий коэффициент трения и самую высокую теплопроводность из всех известных материалов.

Алмазные композитные инструменты следует рассматривать как многокомпонентную систему, требующую качественного выполнения её составляющих, которые включают в себя: а) сами алмазные зёрна, б) связующие фазы, используемые в процессе спекания режущих PDC-элементов,

и с) способ соединения алмазных элементов с корпусом инструмента. Режущие элементы подвержены тяжелым абразивно-эрозионным режимам износа, вызывающим нагрев до высокой температуры. Решающее значение для функционального качества инструмента имеет не только износостойкость PDC-композиата, но не менее важными его качествами являются термостабильность, теплопроводность, ударопрочность, тепловая усталость, прочность и вязкость разрушения. Эти свойства определяют пригодность алмазного композиционного инструмента для горнодобывающей промышленности.

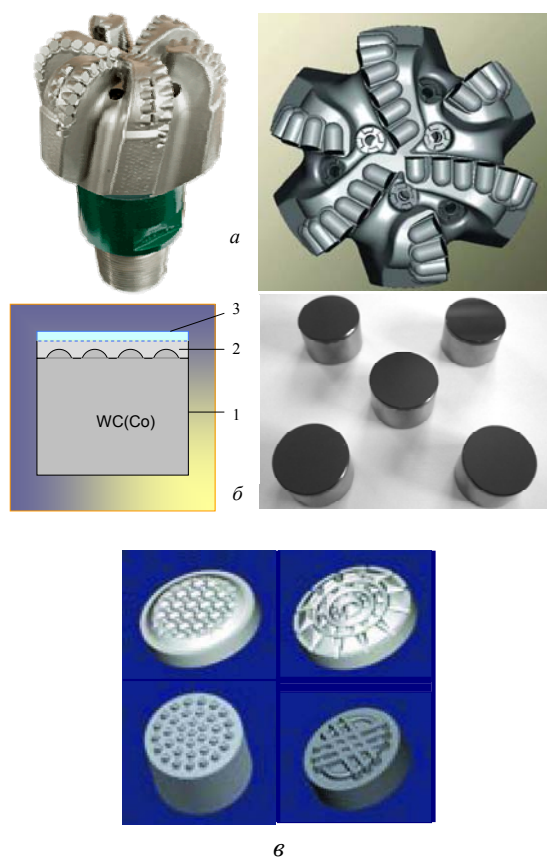


Рис. 1. Буровое долото (а) и PDC-резцы (б). На схеме резца (в разрезе): 1 — подложка из твёрдого сплава (WC(Co)); 2 — PDC-слой, цементированный кобальтом; 3 — слой без кобальта, удалённого травлением. Профили присоединения PDC-слоя к подложке (Varel) (в)

Рабочая часть фрезерного бурового долота (рис. 1, а) состоит из монолитного корпуса с лопа-

стями, в которые встроены режущие твердосплавные WC(Co)-элементы, упрочненные алмазными PDC-пластинами (рис. 1, б). Физические характеристики материалов составляющих элементов представлены в табл. 1.

PDC-структуры состоят из алмазных кристаллических зёрен, сросшихся между собой при участии металлического «катализатора», которым обычно служит кобальт. Он же связывает PDC-пластину с подложкой из карбида вольфрама. Без использования кобальта для образования PDC-компакта пришлось бы применять гораздо более высокие давления и температуры, которые сегодня не могут создаваться в сфере массового производства. Однако присутствие кобальта в PDC-компактах создаёт проблему, когда они нагреваются при интенсивном абразивном трении во время работы долот. Во-первых, кобальт расширяется гораздо больше, чем алмаз, и разрушает PDC. Во-вторых, при нагреве кобальт графитизирует алмаз. Исследованиями National Oilwell Varco (NOV) [4] с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) было показано, что конкретно происходит с образцами PDC при нагреве. Тепловое разрушение начинается с появления неправильных трещин на однородной поверхности, напоминая дно высохшего пруда (рис. 2). Это происходит при подъёме температуры до значений от 1044 до 1169 °С, когда расширение кобальтовой связки вызывает разрыв алмазных связей и растрескивание. В присутствии кобальта ускоряется трансформация алмаза в графит вследствие как химических, так и механических эффектов. При резании пласта, несмотря на охлаждение резцов долота промывочной жидкостью, кромки резцов испытывают локальный нагрев до высоких температур, при этом прочность кобальта, цементирующего PDC, при сопротивлении сдвигу падает, и алмазные зерна не удерживаются. Деформация сдвига происходит столь быстро, что пластическое течение кобальта в компакте под нормальной нагрузкой становится невозможным и возрастающее давление кобальта в межкристаллическом пространстве ускоряет разрывы алмазных связей. Фрезы PDC чувствительны к температуре ~800 °С, нагрев до которой в процессе пайки резцов серебряным припоем в долото также может оказывать на них негативное воздействие.

Таблица 1

Физические характеристики материалов PDC и WC(Co)

Материал	Плотность, кг·м ⁻³	Теплопроводность, Вт(м·К) ⁻¹	Теплоёмкость, Дж(кг·К) ⁻¹	Коэффициент теплового расширения, (К) ⁻¹	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона
PDC	3510	543	790	2,5·10 ⁻⁶	890	0,07
WC(Co)	15000	100	230	5,2·10 ⁻⁶	579	0,22

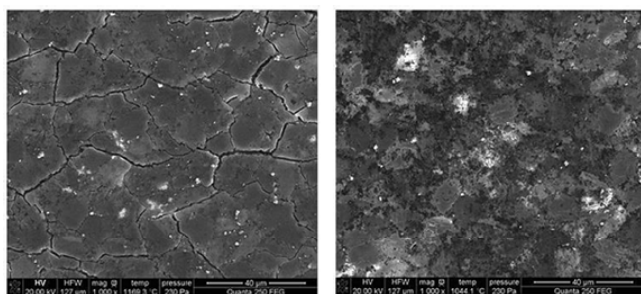


Рис. 2. Изображения [4], полученные со сканирующего электронного микроскопа, показывают тепловое разрушение PDC-компакта из-за присутствия в нём Co-связки. При подъёме температуры от 1044 до 1169 °С кобальт расширяется, разрывая алмазные связи

Обычно считается [5], что PDC-резцы изнашиваются в работе в соответствии с тремя основными режимами, которые характеризуются температурой на кромке резца. Ниже 750 °С первостепенным режимом износа является выкрашивание зёрен алмаза. Выше 750 °С характер износа переходит от выкрашивания отдельных алмазных зёрен к более жесткому режиму износа. Этот жесткий режим износа вызывается напряжениями, возникающими не только в результате различий в коэффициентах теплового расширения (КТР) между алмазом и остаточными включениями металла-связки по границам алмазных зёрен, но и при температуре выше 800 °С дополнительно осложняется химической реакцией алмаза с кобальтом, превращающей алмаз в графит.

Компании NOV и SMITH International в поиске решения проблемы термостойкости PDC-резцов пошли по пути травления синтезированных алмазных таблеток в кислотах для выщелачивания кобальта [4, 6]. Созданные на этой основе алмазные пластины известны под названием TSP (Thermally Stable Polycrystalline). Очевидно, что травление не может удалить кобальт полностью, так как часть металла остаётся в замкнутых пространствах, к которым кислота не смогла проникнуть. Если образцы, которые не были выщелочены, хотя и разрушались, как уже сказано, при значительно более высоких температурах, чем принято считать, т. е. около 1000 °С, то выщелоченные PDC только начинали разрушаться при 1250 °С. Сравнительные тесты проводились в вакууме, так что причины отказов в процессе бурения при более низкой температуре, согласно [4], могут быть обязаны присутствию кислорода. Там же сделано предположение, что установка PDC-резцов в долота с помощью "вакуумной пайки" могла бы снизить риск микротрещин, которые приводят к преждевременному выходу резцов из строя. В резцах, которые были выщелочены, микротрещины наблюдались уже в самих алмазных зёрнах.

Уникальные свойства TSP-резцов ONYX компании SMITH International [6] были достигнуты благодаря двухступенчатому процессу производства. На первой ступени изготавливается пластина TSP, которая не содержит кобальт. Отсутствие кобальта кратно повышает термостабильность TSP-резцов по сравнению со стандартными резцами PDC. На второй ступени TSP-пластина соединяется с WC(Co)-подложкой. В результате такого сложного процесса производства получают резцы, которые дольше сохраняют свою остроту и отличаются более продолжительным сроком службы. Их применение позволяет существенно увеличить механическую скорость бурения и повысить проходку долот. Однако выщелоченные алмазные пластины TSP-резцов пока ещё далеки от совершенства, поскольку после удаления кобальта в них остаются пустоты (поры или каверны), которые не могут конкурировать с монолитным алмазом по износостойкости и ударной прочности.

В компании Varel International иначе подошли к применению выщелачивания [7]. Известно, что нагрев поверхности каждого PDC-резца при резании происходит крайне неравномерно: на расстоянии в несколько мкм от точки контакта с породой температура падает на 12 % от значения абсолютной температуры контакта (в градусах Кельвина) и, следовательно, лишь тонкий слой вблизи режущей кромки PDC подвержен риску разрушения под действием деформации сдвига. Поэтому, по заключению Varel International, достаточно выщелачивать лишь поверхностный слой пластины на глубину ~200 мкм. Сравнительные характеристики износа выщелоченных резцов по сравнению с теми же резцами, не прошедшими через травление, представлены на рис. 3 [7].

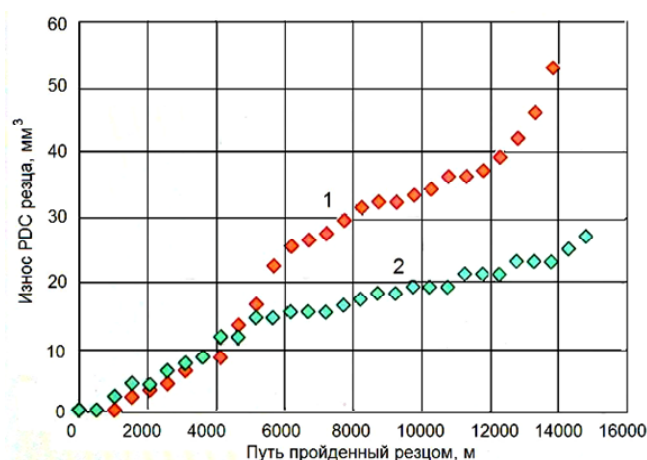


Рис. 3. Результаты испытаний PDC-резцов на износ (потеря объёма мм³) в зависимости от глубины проходки скважины в скальной породе в метрах: 1 — стандартные резцы; 2 — резцы с удалённым из поверхности кобальтом [7]

Графики потери материала в единицах объёма для выщелоченных и невыщелоченных резцов в начале пути до 5000 м показывают одинаковый ход. Но затем темп износа обычного резца (кривая (1)) резко возрастает, в то время как выщелоченный резец сохраняет первоначальный темп износа и в итоге проходит вдвое больший путь по сравнению с обычным PDC.

Решение проблемы температурной стойкости PDC-резцов развивается по разным направлениям. В экспериментах [8] проведён синтез нанополукристаллического компакта (NPDC) при давлениях ≥ 15 ГПа и температуре ≥ 2300 °С с использованием прессовок из графита в качестве исходного материала. При этом получена самая высокая твердость и стойкость к разрушению. Для сравнения NPDC-алмазы синтезировались из различных исходных углеродных материалов с целью исследования взаимосвязи между их микроструктурными особенностями и механическими свойствами, чтобы понять природу высокой твердости NPDC-алмазов, синтезированных прямым преобразованием графита при сверхвысоком давлении и температуре и обладающих не только наибольшей твердостью, но и стабильностью. Результаты эксперимента показали, что значения твердости NPDC, синтезированных непосредственно из графита как исходного материала, достигали 120 ГПа или выше, в то время как значения твердости гомогенного поликристаллического алмаза, полученного прямым синтезом наноразмерных (менее 10 нм) кристаллов алмаза при более низких значениях температуры (1600—2000 °С) и давлении (70—90 ГПа), были значительно ниже. Из наблюдений области деформации и излома вокруг индентора с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) было обнаружено, что в поликристаллических алмазах, спечённых при высоких температурах, преобладает разлом по самим кристаллитам. В то же время в поликристаллических компактах, спеченных при более низких параметрах P и T , разлом распространяется по границам между зёрнами. Таким образом, температура спекания является важным фактором, влияющим на твердость. Было также обнаружено, что в NPDC, синтезированном из графита, распространение микроскопических трещин заблокировано слоистой структурой, и, следовательно, такая структура является эффективной в повышении стойкости NPDC по отношению к разлому.

Определённый интерес представляют исследования [9], в которых проводился синтез PDC с участием вольфрама вместо кобальта при давлении 5,0 ГПа (~50 кбар) и температуре в диапазоне 1100—1500 °С. Посредством измерения (*in situ*) сопротивления, которое использовалось в качестве

индикатора реакции взаимодействия алмаза и вольфрама, была определена температура начала реакции спекания — 960 °С. Анализ показал, что при повышении температуры количество WC растёт, а метастабильного W_2C снижается. По характеристикам синтеза было видно, как электрическое сопротивление спекаемого образца снижается, а плотность продуктов реакции возрастает вместе с ростом температуры синтеза. Образцы, синтезированные при температуре 1500 °С, имели однородную микроструктуру и хорошую проводимость, что даёт основание прогнозировать производство PDC-компактов из алмазов, цементированных вольфрамом.

В исследовании [10] сообщается о синтезе и характеристиках термически стабильного PDC-алмаза, спекаемого при участии $CaCO_3$ вместо традиционного кобальта. HPNT-спекание проводилось при $8 \pm 0,5$ ГПа и 2000—2200 °С в течение 10 мин. СЭМ показал значительное срастание алмазных частиц в присутствии $CaCO_3$, который остался в прессовках в форме арагонита и кальцита, отмеченных на рентгеновских дифрактограммах. Алмазные прессовки сохраняли свою износостойкость и после термообработки до 1200 °С в вакууме. Это значительно выше по сравнению с обычными PDC, спеченными с металлическим связующим веществом.

В [11] вместо цементирующего кобальта использовался кремний, вступающий в связь с алмазом с образованием карбида кремния SiC, который имеет гораздо меньший коэффициент теплового расширения, чем Co (см. табл. 2) и поэтому устойчив при температуре до 1200 °С (рис. 4). Этот TSP-продукт известен как de Beer's (Element 6) Syndax 3 [12]. В условиях HPNT металлический кремний плавится и проникает в промежутки между зёрнами алмазной крошки. Кремний взаимодействует с алмазом с образованием термостойкого керамического SiC, который создаёт прочное сцепление между алмазными зёрнами. Для достижения оптимального результата спекания реакция с образованием SiC должна проходить до конца без каких-либо остатков свободного кремния в его микроструктуре. Ещё одно важное условие этого процесса состоит в том, чтобы провести быструю закалку спеченного продукта для того, чтобы избежать обратного преобразования алмазной фазы в графит. Несмотря на более высокую термостабильность этого материала, его первые образцы в начале производства были менее прочны и износостойки, чем PDC. Тем не менее, вязкость разрушения была в два раза выше, чем у монокристаллов алмаза. Наличие кремния, оставшегося в этих образцах, означало, что реактивный процесс спекания не был завершён. Микроструктура TSP

на кремнии отличается полнотой связей на границах между алмазными зёрнами. Такая связь керамического типа на границах зерен, которая эквивалентна металлургическим связям в металлических системах, обеспечивает высокую степень сцепления карбидов.

Таблица 2

Коэффициенты теплового расширения материалов [12]

Материал	Si	TSP	Алмаз	βSiC	Co
КТР ($\times 10^{-6}$) $1/^\circ\text{C}$	3	3,6	1,5—4,8	5,8	12

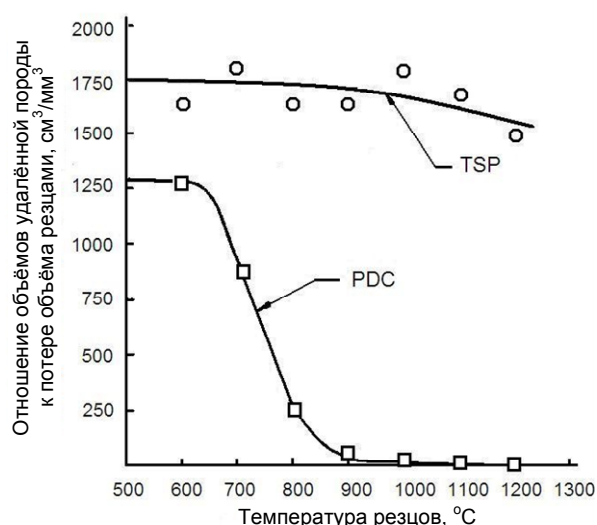


Рис. 4. Результаты испытаний PDC- и TSP-резцов на износе, определённый отношением объёма удалённой скальной породы к объёму потерянного резцами ($\text{см}^3/\text{мм}^3$) в зависимости от температуры резцов [5]

TSP на кремнии обладает значительным потенциалом применения как в горнодобывающей, так и в обрабатывающей промышленности. Основным вопросом применения этого TSP является трудность соединения режущих элементов с подложкой. Для пайки рекомендуются активные припои с содержанием Ti, чтобы обеспечить прочное сцепление. Пайка должна выполняться либо в высоком вакууме, либо в инертной среде.

Согласно [3], PDC-резцы долот более устойчивы к ударной нагрузке, чем природные алмазы, и при этом эффективны в твёрдых, умеренно абразивных породах. Вообще, ударное и абразивное сопротивление находятся в конкурентной взаимосвязи, зависящей от морфологии и размеров алмазных зёрен. Мелкие зёрна повышают сопротивление абразивности, но снижают сопротивление ударным нагрузкам. Компромиссные решения достигаются при сочетании алмазов разного размера в одном композите.

PDC-резцы имеют ограничения по толщине поликристаллических алмазных пластин из-за остаточных напряжений, остающихся после их син-

теза, вследствие несогласованности коэффициентов теплового расширения с подложкой из карбида вольфрама, которая испытывает существенно большую усадку при охлаждении (см. табл. 2). Для лучшего соединения PDC-пластины с подложкой поверхность интерфейса между ними делается профилированной (см. рис. 1, б) для перераспределения внутренних напряжений между пластиной и подложкой. Разновидности профиля интерфейса резцов Varel показаны на рис. 1, в.

Разрушение режущего PDC слоя, как правило, связано как с механическим (ударным и истирающим), так с тепловым воздействием. Считается, что продолжительный нагрев до 700°C и выше приводит к ослаблению связи алмазных зёрен с кобальтовой связкой из-за взаимной диффузии алмаза и кобальта на границах зёрен, сопровождаемой изменением структуры углерода, а именно переходом алмаза в графит. Неравномерный нагрев резца в области его контакта с породой, как уже было сказано, может вызывать большие внутренние напряжения на интерфейсе PDC-пластины и цилиндрической подложки из карбида вольфрама, следствием чего может стать растрескивание и сколы режущей пластины. В обстоятельном исследовании [13] проведена оценка качества материалов и геометрических профилей различных PDC-резцов, изготовленных из карбида вольфрама в виде цилиндров, снабжённых алмазными таблетками. Были выбраны шесть резцов (производители анонимны), обозначенных буквами от А до F, для изучения широкого спектра их свойств. Характеристики резцов и их вид в разрезе показаны в табл. 3 [13]. Часть резцов имеют диаметр 13 мм: цилиндр из карбида вольфрама имеет высоту 8 мм, а алмазные пластины — около 2 мм. На PDC-таблетках имеются фаски $45^\circ \times 0,7$ мм, кроме образца С, у которого — $45^\circ \times 0,4$ мм. Резцы спечены методом НРНТ при температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$ и давлении, $\sim 5,5$ ГПа. Средний размер зерен карбида вольфрама — от 2 до 10 мкм. Размеры алмазных зёрен и агрегатов оценивались по изображениям на электронном микроскопе JSM-7000F, агрегаты микронных алмазных зёрен в образцах окружены кобальтом. Образцы А, Е и F подвергались выщелачиванию — химической обработке для удаления Co. Фаза кобальта в алмазном компакте появляется при спекании в результате диффузии кобальта из карбида вольфрама. Как правило, доля кобальта в карбиде вольфрама подложки может составлять от 6 до 18 весовых %, а в алмазной таблетке — от 2 до 8 %. Распределение кобальта по оси Z при спекании резцов имеет диффузионный характер, пример которого, по данным измерений, показан на рис. 5. Красная линия $\rho(z)$ соответствует расчёту, согласно закону Фика.

Таблица 3

Геометрия и характеристики микроструктуры 6 видов PDC-резцов (A–F) по данным СЭМ.
Виды сечений резцов показаны на фотоснимках размером 8,3×6,2 мм²

	A	B	C	D	E	F
Толщина PDC таблетки, мм	2,3	1,6	2,1	2,4	2,0	2,1
Размеры алмазных блоков, мкм	13,3±3,9 мин < 4,5 макс > 21,8	15,1±5,8 < 7,2 > 29,9	9,8±4,8 < 3,1 > 23,8	8,1±5,1 < 2,3 > 20,5	11,6±4,6 < 3,2 > 21,4	11,0±5,0 < 3,4 > 22,4
WC(Co) размеры зёрен, мкм	2,5±1,1 мин < 0,8 макс > 5,7	1,9±1,7 < 0,3 > 9,8	2,0±1,3 < 0,5 > 8,3	1,4±1,1 < 0,4 > 9,1	1,7±1,0 < 0,5 > 6,2	2,2±1,1 < 0,3 > 7,0
Глубина выщелачивания, мкм	70±4	—	—	—	~100	325±30

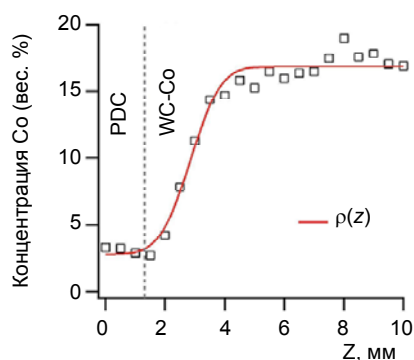


Рис. 5. Распределение концентрации кобальта по длине PDC-резца, определяемое диффузией из подложки в процессе НРHT спекания [13].

Качество резцов определялось по измерениям эффективности резки и скорости изнашивания, связанным с общими механическими свойствами материалов резцов. Для измерения эффективности резания и износа образцов в целом использовалось устройство, напоминающее токарный станок с вертикальной осью, на котором проводились испытания резцов в условиях, приближенных к реальным. Резцы припаивались к вертикальным держателям. Для обработки точением использовались каменные контр-образцы (плотность 2210 кг/м³, сопротивление сжатию 21,6 МПа, модуль Юнга 48,1 ГПа) в форме колец с диаметрами: внешним — 1 м и внутренним — 0,5 м, толщиной 0,6 м. Нормальная нагрузка варьировалась от 3000 до 5000 Н, угол обратного наклона резца — 15°, глубина проникновения — 2 мм и средняя скорость резания — 1,8 м/с. Испытания проводились в среде окружающей атмосферы без добавления смазки в контакте. Для того чтобы получить значительный износ образцов, на каждый тест требовалось семь каменных колец для полного цикла экспериментального «бурения» на дистанции $L_T = 12580$ м. В конце каждой операции измерялась потеря материала, вычислялась активная площадь резания и удаленный объем. Эксперименты со всеми резца-

ми показали, что эффективность резания в зависимости от расстояния L уменьшается по закону, близкому к экспоненциальному (рис. 6). В начале теста «бурения» эффективность близка к 1 (свежий резец полностью эффективен) и, естественно, стремится к 0 с ростом расстояния. В начале теста эффективность может даже превышать 1, но эти отклонения обусловлены переходным периодом до стабилизации процесса резки. По результатам теста, наименьшее значение режущей способности (12 км) измерено у образца В, а максимальное значение (~20 км) было получено у резцов А и F. Результаты измерений сведены в табл. 4, в которой даны значения основных параметров для всех испытанных образцов: μ — коэффициент трения пары резец-контробразец; ε — удельная внутренняя энергия в МДж/м³, которая определяется как отношение нормальной составляющей силы к активной площади резания; k — коэффициент износа резца в м³/(Н·м); U — длина проходки резца в км до потери эффективности, которые, согласно [13], в совокупности определяют коэффициент качества Q :

$$Q = \frac{\mu}{\varepsilon \cdot L_T} \frac{U}{k}.$$

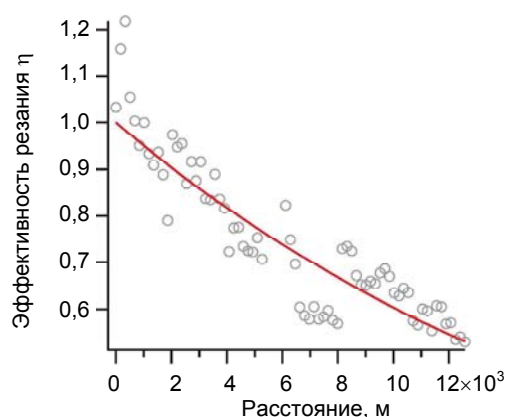


Рис. 6. Падение эффективности PDC-резов по резанию скальной породы с увеличением пройденного пути

Этот коэффициент позволяет сравнивать PDC-резцы по соотношению их способности выдерживать абразивный износ и при этом как можно дольше сохранять режущую эффективность.

Методом рентгеновской дифрактометрии образцов изучены четыре физико-химические характеристики PDC: содержание кобальта в образцах, определяющее компромисс между твердостью и трещиностойкостью, присутствие фазы карбида вольфрама в структуре алмаза, размеры алмазных зерен и распределение остаточных напряжений, влияющих на стойкость к истиранию. Показано, что в PDC-таблетках матрица, окружающая зерна алмаза, по существу состоит из карбида кобальта. Фазы карбида вольфрама обнаружены в алмазе только в образцах В, С и D. Известно, что загрязнения зёрнами WC, случайно попавшими в алмазную таблетку в процессе прессования и спекания, могут ослабить её прочность. Образец В с наибольшей составляющей загрязнений, вероятно, по этой причине оказался худшим по своему показателю качества. Стойкость резов к истиранию наиболее чувствительна к распределению алмазных зерен по размерному параметру. Показано, что тонкие алмазные зерна размерами менее 4 мкм являются наиболее абразивостойкими.

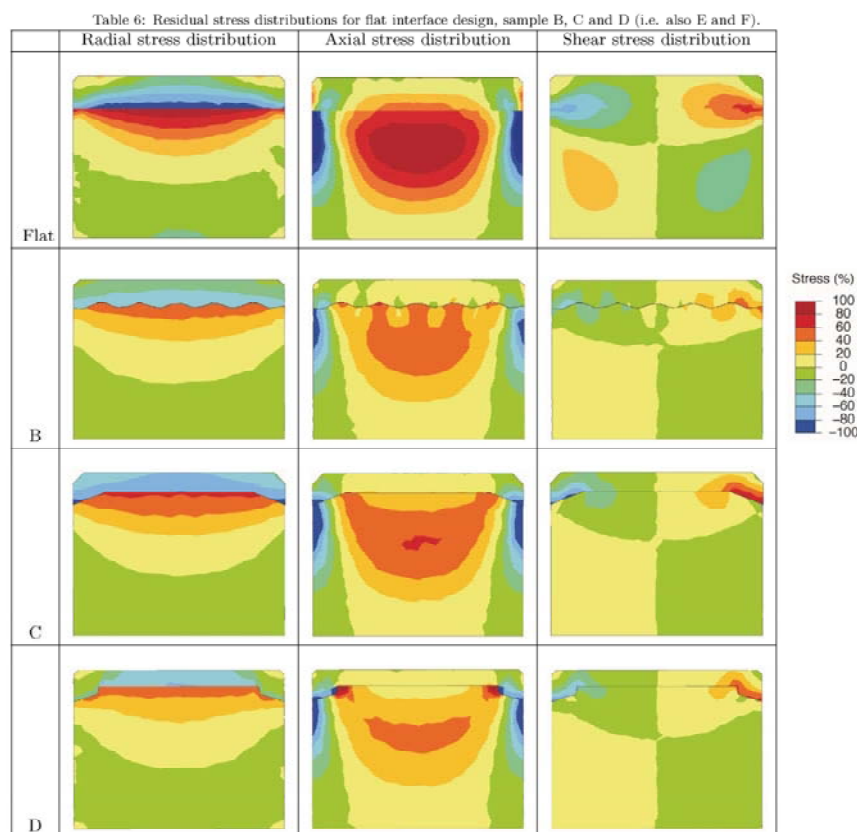
Для оценки остаточных напряжений в образцах после спекания проведен трехмерный численный анализ резов с помощью числового кода Abaqus. Физические свойства PDC и WC(Co), оп-

ределяющие появление остаточных напряжений в резах, приведены выше в табл. 1. Распределение радиальных и осевых растягивающих (+) и сжимающих (–) остаточных напряжений в сечениях резов представлены на рис. 7 [13] для разных профилей контактной поверхности (интерфейса) между алмазной и карбидной частями. Показаны примеры плоского и профильных интерфейсов образцов В, С и D. Кроме того, показаны распределения напряжений сдвига на режущей кромке под нагрузкой. Высокие растягивающие напряжения способствуют распространению трещин. Изменения коэффициентов теплового расширения между WC-Co и алмазом индуцирует общее радиальное распределение напряжений сжатия в таблетке PDC и растяжения в подложке с геометрией «чашки». Это распределение хорошо иллюстрируется подобными чашке трещинами в алмазной таблетке при быстром нагреве. Радиальные напряжения создают сжимающие поля в материале PDC (см. рис. 7, а), и добавление осевых напряжений растяжения может привести к распространению трещин под влиянием этих полей. Более всего напряжение сдвига сосредоточено на границе и достигает 60 % (или симметрично –60 %) рядом с краем цилиндрического образца. Эти соображения заставляют разработчиков увеличивать толщину профиля на краю таблеток, чтобы снизить опасность влияния полей растяжения на режущей фаске. Край интерфейсов образцов А и D подобны, правда, интерфейс А имеет более сложный профиль в центре. Что касается образца В, дизайн его интерфейса допускает распространение остаточных напряжений в трех направлениях. Совершенствование дизайна интерфейсов может повысить качество, как это удалось сделать в случае образца А. На рис. 7, б [7] дополнительно показано 3D-распределение внутренних напряжений на плоском интерфейсе PDC-реца в абсолютных единицах (1 psi = 0,069 бар), которое, как уже сказано, является неблагоприятным из-за растягивающих напряжений на кромке. Для оптимизации распределения внутренних напряжений в PDC-резах на основе численного моделирования фирмами-производителями разрабатываются различные профили интерфейса резов, примеры которых от Varel представлены выше на рис. 1, в.

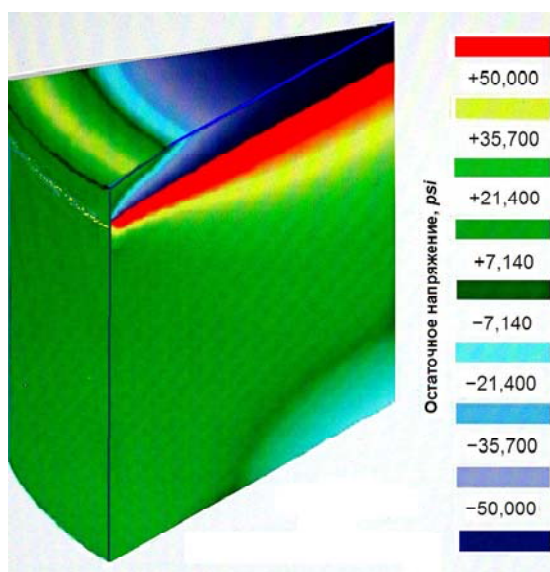
Таблица 4

Характеристики резов

Образцы PDC	μ	$\varepsilon, 10^6 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$	$k, 10^{-9} \text{ мм}^3\cdot(\text{Н}\cdot\text{м})^{-1}$	$U, \text{ км}$	$Q, (10^4)$
A	0,261±0,007	24,9±0,8	9,6±0,6	19,6±0,6	169±5,4
B	0,196±0,004	30,4±0,9	164,7±8,6	12,0±0,4	4±0,1
C	0,218±0,005	30,0±0,8	62,0±3,7	13,4±0,4	12±0,4
D	0,234±0,005	25,5±0,7	28,5±1,2	16,3±0,6	41±0,4
E	0,230±0,011	28,4±1,5	16,6±1,1	14,2±0,5	55±2,0
F	0,210±0,011	29,1±1,2	25,7±1,2	19,8±0,7	44±0,2



a



б

Рис. 7. 2D-распределение остаточных напряжений в объеме PDC резцов по координатам (z , r) для резцов разных типов (B, C, D и с плоским интерфейсом) [13] — (a); 3D-изображение распределения остаточных напряжений по данным численного моделирования [7] — (б) (перевод единиц: $1 \text{ psi} = 6895 \text{ Па}$)

Упрочнение PDC-резцов буровых долот нанесением ПКА-слоя

Парофазное химическое осаждение CVD (Chemical Vapour Deposition) поликристаллического алмазного (ПКА) покрытия режущей поверхности спечённых PDC-резцов с целью их упрочнения и повышения теплостойкости пока ещё не вошло в постоянную практику. Очевидно, что покрытие несплошного алмазного PDC-компози́та слоем из

монокристаллического алмаза может привести к желаемому результату. Кстати, недавно в патенте [14] был заявлен способ упрочнения алмазного режущего слоя PDC-резцов (изготовленных НРНТ спеканием с участием цементирующей связки-катализатора) путём наращивания на него второго поликристаллического алмазного слоя с применением метода МРАСVD-осаждения. Поскольку второй алмазный слой не содержит инородных каталитических материалов, он позво-

ляет приблизить твёрдость и стойкость ПКА-покрытия резцов к фундаментальным характеристикам алмаза. Как уже отмечалось, удаление кобальта из PDC-резца за счет эффективного химического травления значительно увеличивает его сопротивление истиранию. Более толстый выщелоченный слой вблизи режущей кромки обеспечивает лучшую износостойкость PDC, чем тонкий слой. Однако производительность просто выщелоченного PDC не достигает желаемого предела прочности вследствие того, что после выщелачивания кобальта материал становится пористым, с твёрдостью 50—60 ГПа, которая уступает твёрдости сплошного ПКА 70—100 ГПа. Поскольку изготовление ПКА-таблеток методом CVD и последующее их присоединение к несущим WC(Co)-подложкам при помощи пайки или HPHT процесса, видимо, не обеспечило преимуществ по сравнению с традиционной технологией изготовления PDC резцов, это привело к необходимости упрочнения существующих резцов на основе кобальтовой связки дополнительным нанесением ПКА-слоя методом CVD.

В патенте [14] заявлено не только устройство самого резца с CVD-покрытием, но и способы его изготовления. Углеродный состав упрочняющего ПКА включает, по меньшей мере, один из видов CVD-углерода: поли-, нано-, ультрамало-структурированные алмазы, а также аморфный углерод в сочетании с нанокристаллическим алмазом и просто аморфный углерод.

Заявленный в [14] способ наращивания ПКА-покрытия состоит из очистки поверхности резца пескоструйной обработкой, удаления катализатора (кобальта) из поверхностного слоя резца; обработки резца с удалённым катализатором в плазменном реакторе CVD-осаждения для алмазного покрытия, которая, в свою очередь, состоит из этапов проведения процедур плазменного травления поверхностного слоя резца в первой смеси газов (кислород-водород-аргон), покрытия резца в реакторе первым слоем алмаза с использованием второй смеси (~4 % по объёму метана в водороде) при поддержании температуры поверхности резца в течение определенного периода времени, достаточного для образования первого слоя ПКА и, наконец, финишного этапа — покрытия резца вторым слоем наноалмаза (с добавлением 10 % содержания азота по отношению к метану) при поддержании температуры поверхности резца в течение определенного периода времени, достаточного для образования второго слоя алмазов. Патент [14] охватывает все разновидности как химического CVD-, так и физического PVD-травления и осаждения, а также выщелачивание кобальта в растворе кислот. Кроме того, рассмотрен вари-

ант TSP-компакта, в котором цементирующая добавка из кобальта (или другого металла VIII группы) заменена на кремний, также образующий карбид SiC, благодаря чему термостойкость может быть дополнительно увеличена до 1200 °C. Однако отмечается, что термическое разрушение PDC, цементированного карбидом SiC, все же может произойти из-за возможных остатков непрореагировавшего кремния, равномерно распределенного в матрице. Дополнительно отмечается то, что у этого варианта есть проблемы с присоединением PDC-компакта к подложке. Наконец, рассмотрен тип PDC, в котором в качестве цементирующей связки используются карбонаты металлов (Mg, Ca, Sr, Ba), дающие большую износостойкость и твердость, чем предшествующие виды компактов, с примечанием, что материал трудно производить в промышленных масштабах из-за более высоких давлений, необходимых для спекания, и трудностей в присоединении этого материала к подложке. В итоге, в [14] отдаётся предпочтение традиционному коммерческому PDC-компакту с применением процедуры выщелачивания кобальта из его рабочей поверхности химически или электрическим разрядом, либо иным электрическим или гальваническим способом, а также выпариванием.

Представляют интерес примеры технологической реализации заявки [14]. Достаточно рассмотреть один из этих примеров, в котором проводились испытания обычных (коммерчески доступных) PDC-резцов, спеченных с помощью процесса HPHT на подложке из карбида вольфрама, цементированного кобальтом, WC(Co). После спекания всем PDC-резцам после шлифовки и полировки придавалась цилиндрическая форма, $\varnothing 13 \times 8$ мм, толщина PDC-таблетки ~2 мм, по верхнему краю таблетки сделана фаска ($0,5 \text{ мм} \times 45^\circ$). Перед CVD-процессом поверхность резца очищалась пескоструйной обработкой с использованием карбида кремния, затем резцы подвергались выщелачиванию кобальта (химическому травлению) в растворе кислоты, а потом кипячению в деионизированной воде для очистки от продуктов травления. Глубина травления Co варьировалась от 10 до 200 мкм от поверхности таблетки при различных экспозициях травления. Глубина выщелачивания Co измерялась с помощью СЭМ на поперечных срезах, полученных после испытаний CVD-покрытий на истирание. После травления на нескольких фрезах были нанесены ПКА-покрытия, а остальные были использованы в качестве контрольной группы для абразивных испытаний.

ПКА-покрытия осаждались в MPACVD-реакторе с магнетронным генератором на 2,45 ГГц и камерой (резонатором), с водяным охлаждением

держателя образца, внутри которой поддерживалась плазма. В камере предусмотрены автономное газовое снабжение для подачи рабочей смеси, а также оптический пирометр для измерения температуры поверхности. Осаждение велось одновременно на нескольких PDC-резцах для одинаковых условий воздействия плазмы. Давление газа в камере изменялось в диапазоне 50—200 мбар. Подводимая СВЧ-мощность также изменялась от 2 до 5 кВт. Расход газов в расчёте по атмосферному давлению был задан: 1000 см³/мин водорода и 50—100 см³/мин метана. В некоторых экспериментах для выращивания наноалмазного слоя в поток газовой смеси добавлялось 5—50 см³/мин азота. Условия нанесения покрытия регулировали путем изменений давления газа внутри камеры реактора, уровня СВЧ-мощности, изменения положения держателя в пространстве внутри плазмы. Температура поверхности резца контролировалась оптическим пирометром и поддерживалась постоянной управлением СВЧ-мощностью или давлением газа через обратную связь.

PDC-резцы с ПКА-покрытием далее подвергались испытаниям на истирание в стандартном тесте (VTL-C) на токарном станке с вертикальной осью вращения гранитного контрообразца и проточной водой в качестве охлаждающей жидкости. PDC-резец был ориентирован под углом 15° от нормали к поверхности гранитного колеса, имеющего диаметр 1,82 м. Используемая горная порода могла достигать прочности на сжатие до 200 МПа. Параметры резания поддерживались постоянными: 0,36 см глубина резания и подача 0,36 мм за оборот. По результатам VTL-C-испытаний установлено, что температура поверхности резца T_C в процессе роста алмазов оказывает значительное влияние на производительность резцов с ПКА-покрытием. Отмечено, что пороговая температура $T_{C\text{ пор}}$ отличается для разных типов резцов, это 700 или 750 °С. Например, когда температура была выше критической, износ покрытия PDC-резцов в тесте на истирание было больше, чем без нанесения покрытия, и даже были случаи катастрофического отказа, когда температура на 50 °С превышала $T_{C\text{ пор}}$. Чтобы избежать быстрого износа, температура должна быть, по крайней мере, на 20 °С ниже $T_{C\text{ пор}}$.

Результаты VTL-C-испытаний на абразивный износ, построенные в виде зависимости объема износа режущего инструмента по сравнению с удаленным объемом породы, приведены на рис. 8. Сплошные линии представляют зависимости для резцов с ПКА-покрытием, а пунктирные линии — для непокрытых резцов. Видно, что после удаления объема скальной породы в 18000 см³, износ PDC-инструмента с начальной глубиной 10 мкм выщелачивания Co и с ПКА-покрытием толщиной

50 мкм (кривая 1) оказывается в 1,7 раза ниже, чем износ PDC-резца без покрытия с той же глубиной выщелачивания Co — 10 мкм (кривая 0). Такой резец, имеющий только 60 мкм термически устойчивого слоя (10 мкм выщелоченного слоя Co + 50 мкм ПКА-покрытия), выполняет почти такую же работу, как и резец без покрытия с глубиной выщелачивания Co в 200 мкм (кривая 2).

Mar.6,2014 Sheet 12 of 13 US 2014/0060937 A1

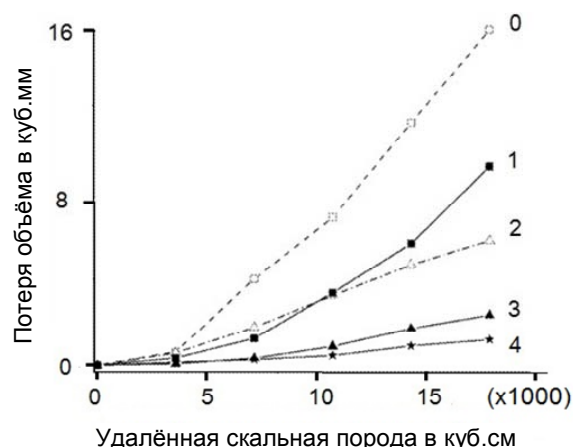


Рис. 8. Результаты VTL-C испытаний на износостойкость PDC резцов с ПКА-покрытием и без покрытия в виде зависимости потери объема режущего инструмента в мм³ от объема удаленной скальной породы в см³ [14]

Износ PDC-резца с более глубокой начальной глубиной травления Co 200 мкм и с ПКА-покрытием в 50 мкм (кривая 3) ещё в 2,5 раза меньше, по сравнению с износом PDC-инструмента без покрытия с глубиной травления Co — 200 мкм (кривая 2). Износ PDC-резца с начальной глубиной травления Co 200 мкм и с ПКА-покрытием двумя слоями по 50 мкм и слоем наноалмаза 5 мкм (общая толщина покрытия составляет 115 мкм) (кривая 4) в ~5 раз меньше, чем износ без покрытий резца с глубиной травления Co 200 мкм (кривая 2) и ~ в 2 раза ниже, чем износ аналогичного инструмента с 50 мкм ПКА покрытием (кривая 2).

Таким образом, эффект от покрытия PDC-резца прочным ПКА-слоем, который по самой природе является термически стабильным, значительно превышает эффект простого выщелачивания Co из алмазного PDC-слоя.

К сожалению, в описании патента не содержится детальных сведений о самом процессе алмазного CVD-покрытия PDC-резцов, в частности, о температуре, при которой велось осаждение ПКА-слоя на PDC-подложку, о скорости и продолжительности осаждения, о качестве и морфологии осажденного алмазного покрытия, о распределении остаточных напряжений. В связи с этим встаёт вопрос о том, как температурный режим CVD-процесса, отличающийся общей про-

должительностью и динамикой и, особенно, высокой температурой осаждения, отразился на прочности интерфейса между PDC-таблеткой и WC(Co)-подложкой.

В [15] были исследованы механизмы термической деградации, которые работают при повышенных температурах в PCD-резцах бурового долота. Были проведены два испытания термостойкости инструментов. В первой части эксперимента проводились исследования термомеханического износа PDC. Во второй части проводились исследования контролируемых химических изменений в PDC в зависимости от температуры с помощью электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Экспериментальные результаты показали, что графитизация и растрескивание происходит в образцах в процессе фрезерования гранита при нагреве до температур 500 °C и выше. Формирование η -фазы (Co, W) 6C в заполненных кобальтом полостях предшествует образованию графита в нагретых частях PDC, пропитанных Co. Формирование (Co, W) 6C контролируется диффузией твердого вольфрама из раствора кобальта. Графитный углерод зарождается в полостях с кобальтом при 800 °C в течение 30 мин в атмосфере аргона. Это указывает на то, что температура на контактной поверхности инструмента во время фрезерования гранита превышала 800 °C. Преобразование алмаза в графит неизбежно связано с увеличением его объема и, как следствие, с потерей прочности и растрескиванием компакта. Этот режим термического разложения существен даже при нескольких мкм толщины слоя кобальта, покрывающего алмазные кристаллы [15]. Заметим, что при нагреве могут проявить себя разрушительные силы внутренних напряжений, существующие на интерфейсе PDC-таблетки и подложки.

Указанные температуры разрушения PDC оказываются сравнимыми с температурами CVD-осаждения алмаза. На рис. 9 [16] представлена зависимость скорости CVD-осаждения алмазной плёнки от температуры подложки, которая показывает, что максимальная скорость роста ПКА приходится на температуру ~ 1000 °C, что больше опасного для обычного PDC значения температуры. Хотя выщелоченные PDC-таблетки и выдерживают локальную температуру 1200 °C в тонком слое на режущей кромке, но интерфейс и подложка в долотах не нагреваются до этой температуры или температуры плавления припоя, который держит резцы. Получается, однако, что при проведении многочасового осаждения ПКА-покрытия PDC-резец без охлаждения подложки должен быть нагрет до температуры, хотя бы до 850—900 °C. Не окажется ли так, что PDC-слой с остающейся частью Co-связки в глубине таблетки в процессе CVD-осаждения ПКА при температуре, превы-

шающей пороговое значение будет разрушен? Как осуществлялось охлаждение подложки и какой была температура на интерфейсе — эти вопросы в работе [14], к сожалению, не освещены.

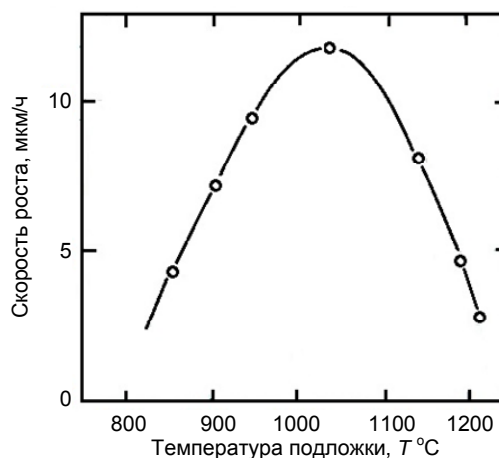


Рис. 9. Зависимость скорости роста ПКА-покрытия в среде $H_2:CH_4$ при атмосферном давлении от температуры подложки [15]

TSP-компакты, в которых связка состоит из карбида кремния, нам представляется, более предпочтительны для упрочняющего ПКА-покрытия благодаря высокой термостойкости и меньшего расхода КТР у TSP-композита и ПКА-покрытия. Однако отсутствие в самом TSP кобальтовой связки делает его соединение с WC(Co)-подложкой более сложным, поскольку кобальт играет в существующей технологии важную роль. Соединение TSP-диска с WC(Co)-подложкой обещает дать более высокую производительность режущих TSP-элементов по сравнению с исполнением тех же режущих TSP-элементов без жесткой подложки.

В [17] заявлен способ осуществления термостабильной пайки TSP-резцов. В процессе пайки между алмазным слоем и подложкой помещается промежуточный слой, который плавится и при затвердевании, соединяется как с алмазом, так и с подложкой, образуя прочное соединение. Для пайки TSP к подложке в качестве примера был использован сплав Ti, Cu, Ag. При пайке этим составом все компоненты медленно нагреваются до 800—900 °C, плавятся и образуют прерывистые двухфазные микроструктуры. Более высокую температуру пайки (выше 1200 °C), нельзя использовать, чтобы не привести к повреждению TSP. Средние напряжения сопротивления сдвигу паяного слоя в диапазоне от 135 до 240 МПа были достигнуты с помощью разных методов температурного, токового и индукционного нагрева. Большинство коммерчески доступных сплавов для пайки обеспечивают максимальную прочность на сдвиг 240 МПа. Разница в КТР между подложкой и алмазным слоем, как уже отмечалось, часто при-

водит к остаточным внутренним напряжениям. Чтобы свести к минимуму проблемы, вызванные тепловым остаточным напряжением, в пространство между TSP-слоем и подложкой для снижения этих напряжений вводится промежуточный металлический слой, заключенный между двумя слоями фольг из припоя. Толщина металлической прослойки подбирается и, как правило, составляет около половины толщины всего «сэндвича», например, металлический 10мкм-слой расположен между двумя слоями 5мкм-фольги припоя. В патенте США № 5049164 предлагается «сэндвич» из слоя вольфрама и слоев меди, которые служат в качестве покрытия для склеивания поликристаллического алмаза в матрице. Металлические соединительные слои предпочтительно имеют толщину от 1,0 до 3,0 мкм. Создание режущего элемента включает в себя этапы формирования «сэндвича» из алмазной TSP-таблетки, подложки и фольг припоя, быстрый нагрев пакета до первой температуры выдержки, постепенный нагрев пакета до второй температуры выдержки, и медленное охлаждение пакета после выдержки при второй температуре. В соответствии с некоторыми вариантами изобретения, пайка набора может осуществляться припоем из сплава Ni, Pd, Cr. Содержание Pd по отношению к Ni может изменяться в диапазоне от 0,4 до 0,8. Толщина всего соединения может быть меньше 80 мкм.

Существует припой из Ni, Pd, Cr, B и Si торговой марки PALNICO 36M (WESGO Metals, Hayward, Calif.), пригодный для пайки алмазного слоя. Он состоит из 36 % Pd, 10,5 % Cr, 3 % B, 0,5 % Si, остальное — Ni. Другой подходящий припой той же компании торговой марки. PALNICO 30 включает в себя 30 % Pd, 10,5 % Cr, 2,4 % B и остальное — Ni. Состав других припоев могут содержать Cr, Fe, Si, C, B, P, Mo, Ni, Co, W, и Pd. (METGLAS (Metglas, Inc. Conway, S.C.)). Один из также подходящих припоев имеет марку MBF 15.

В табл. 5 представлены соотношения толщин TSP-таблеток и промежуточных слоёв металла, рекомендованные для пайки высокотемператур-

ными припоями к WC(Co)-подложкам для получения термостойких спаев.

Упрочнение подшипников буровых инструментов нанесением ПКА-слоя

Подшипники буровых инструментов в скважине также работают в тяжелых условиях высоких нагрузок, высоких скоростей вращения долот в окружении абразивной жидкости, что для обычных роликовых или шариковых подшипников заканчивается быстрым износом. Поэтому в буровых инструментах чаще используют упорные (осевые) PDC-подшипники, состоящие из пары пришлифованных друг к другу колец со вставками из PDC-таблеток (рис. 10). По данным испытаний на отказ 8 идентичных пар подшипников скольжения, в работе [18] построена зависимость (см. рис. 11), характеризующая границу перехода от режима обычного механического износа PDC-таблеток подшипников в процессе бурения скважин при умеренных нагрузках и скоростях к разрушительному режиму термомеханической деградации PDC-вставок, подвергающихся сильному нагреву при повышенных нагрузках и скоростях скольжения. Разрушение PDC-подшипника происходит, главным образом, из-за термических повреждений. Полученные в лабораторных исследованиях максимальные эксплуатационные ограничения для подшипников могут служить мерой оценки качества PDC-подшипников в конкретных условиях работы в скважине. Как правило, типичные осевые нагрузки на долото и скорости вращения не выходят за пределы эксплуатационных ограничений для PDC-подшипников, и это делает их отличной альтернативой обычным подшипникам в буровых инструментах. Показано, что PDC-подшипники обладают низкими значениями износа даже при относительно высоких нагрузках и скоростях. На основании лабораторных данных, работа PDC-подшипников в забое при типичных значениях скоростей фрезерования и нагрузок на долото может измеряться несколькими тысячами часов.

Таблица 5

Оптимизированные толщины промежуточных слоёв из для при пайке TSP-таблеток к WC(Co)-основе (Radtke R.R. Patent US 7487849 B2)

Металл	Модуль Юнга, ГПа	Толщина интерслоя, мм для TSP-табл. 3,6 мм	Толщина интерслоя, мм для TSP-табл. 2,5 мм
Вольфрам	386	0,48	0,33
Молибден	310	0,58	0,43
Никель	207	0,89	0,63
Нерж.сталь, SS430	200	0,91	0,66
Тантал	186	0,99	0,71
Инвар	134	1,35	0,38
Титан	103	1,78	0,96
Ниобий	103	1,78	1,27
Цирконий	76	2,41	1,73

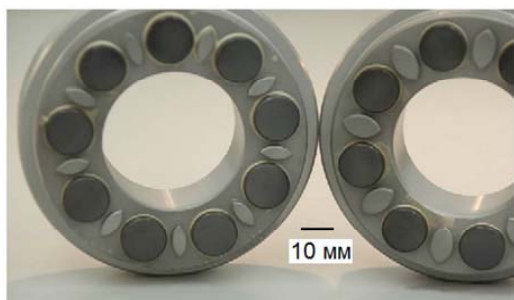


Рис. 10. Вид упорного подшипника (пара скольжения) с PDC-вставками [18]

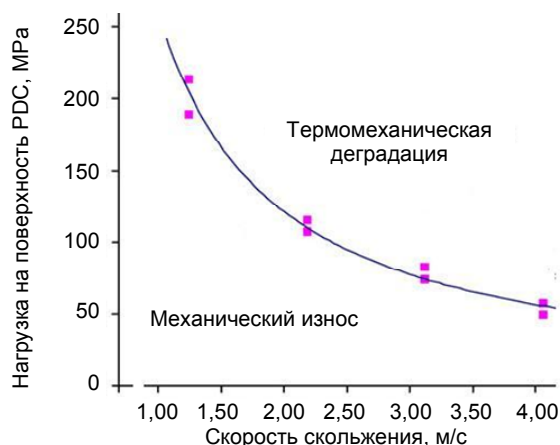


Рис. 11. Зависимость вертикальной нагрузки от скорости скольжения, разделяющая области естественного износа PDC-вставок подшипника и их термодеструктивного разрушения [18]

Упрочнение поверхности PDC-таблеток упорных подшипников осаждением на них ПКА-слоя может дополнительно повысить эксплуатационные нагрузки и скорости фрезерования скважин.

Что касается упрочнения подшипников и многих других обрабатывающих инструментов на основе WC(Co), то возможные решения для них состоят в CVD-осаждении ПКА на подложку через буферный слой, предварительно нанесённый на поверхность резцов. Это будет обсуждено ниже. Здесь тоже должны решаться вопросы согласования коэффициентов теплового расширения и адгезии слоёв.

Методы CVD-синтеза ПКА-плёнок

Процесс CVD алмаза [19] сегодня уже широко используется для получения поликристаллических алмазных плёнок и слоёв в среде водорода в результате активации молекул, содержащих углерод. Разнообразные CVD-методы осаждения ПКА используют такие средства активации, как накаливаемые нити, пламя ацетиленовой горелки и наиболее распространённые электроразрядные средства: тлеющий и дуговой разряды, ВЧ- и СВЧ-разряды, разряды в поле мощных лазеров.

CVD-осаждение алмаза представляет собой совокупность физико-химических процессов, а именно: диссоциация углеводородного носителя с образованием радикалов-предшественников алмаза, их транспорт к поверхности, нуклеация — зарождение на поверхности центров формирования алмаза и рост, заканчивающийся образованием сплошной поликристаллической алмазной плёнки толщиной от единиц мкм до полноразмерного ПКА-покрытия, которое можно вырастить толщиной в миллиметр и более. Рост термодинамически неустойчивой алмазной sp^3 -фазы, формирующейся на поверхности подложки, сопровождается одновременным зарождением устойчивой графитной sp^2 -фазы. Обязательное присутствие водорода в реакционной среде, его диссоциация с накоплением большого количества свободных водородных атомов, активно вступающих в реакцию с графитом, уменьшает содержание sp^2 -связей углерода (графита) с образованием газообразных углеводородных продуктов, удаляющих графит с поверхности. Травление неалмазных фаз атомарным водородом стабилизирует рост алмаза благодаря тому, что скорость реакции соединения алмазной sp^3 -фазы углерода с атомарным водородом оказывается, по крайней мере, на порядок меньше скорости травления углерода. В конечном итоге формируется алмазная структура хорошего качества.

Коммерческие системы CVD-осаждения алмазов используют СВЧ-плазму, плазменную горелку и "горячую нить". Подложка располагается в неравновесной области диссоциации молекулярных газов или газового разряда. Типичные условия для наиболее распространённого МРАСVD (Microwave Plasma Assisted CVD) способа создания плазмы: смесь метана (0,2 %—4 %) в водороде, непрерывная мощность 1—5 кВт СВЧ-источника, скорость осаждения порядка 2—3 мкм/час при температуре подложки в диапазоне 700—1000 °C [20] (см. зависимость рис. 9).

Преимуществами безэлектродного МРАСVD-метода осаждения ПКА являются: высокая степень чистоты ПКА-покрытий, высокие значения плотности плазмы и скорости роста алмаза, а недостатком — ограниченный размер однородного алмазного покрытия, определяемый размером разряда в области фокусировки СВЧ-излучения, который по диаметру равен примерно $\lambda_0/2$ — половине длины волны в вакууме. Наиболее распространены МРАСVD-реакторы, использующие частоту 2,45 ГГц ($\lambda_0 = 12,24$ см) [20—24]. Существуют также реакторы с частотой 0,915 ГГц, дающие большую площадь алмазного покрытия [23], но они имеют при этом избыточные габариты и меньшую реализуемую плотность плазмы. Обзор традиционных МРАСVD-реакторов с нагляд-

ным представлением результатов численного моделирования действующего электромагнитного поля дан в [24].

Новым в применении СВЧ-разрядов в CVD-технологии стало предложение [25] по использованию мощного источника непрерывного СВЧ-излучения миллиметрового диапазона волн — гиروتрона. В этом методе разряд формируется на большой площади ($\sim 100 \text{ см}^2$) в поле встречных пучков коротких СВЧ-волн, создающих над подложкой "плоскую" многофокусную зону разряда, повторяющую интерференционную структуру микроволнового поля, в которой пространственно модулированная ионизация сглаживается благодаря диффузии ионов.

МРАСVD-осаждение алмаза на малоразмерные подложки из различных материалов в [26, 27] проводилось с помощью СВЧ-плазмотрона факельного типа, работающего при атмосферном давлении. В качестве источника СВЧ-излучения использовался серийный магнетрон, работающий на частоте 2,45 ГГц, мощностью $\sim 1 \text{ кВт}$. Контракция плазменного факела, формируемого струёй аргона, истекающего из сопла коаксиального плазмотрона в метан-водородную среду при атмосферном давлении, создаёт максимальную плотность СВЧ-мощности в плазме, достигающую значений $\leq 10^4 \text{ Вт/см}^3$, что в сочетании с атмосферным давлением даёт высокую скорость роста алмаза, на порядок превышающую скорость роста алмазной пленки в распространенных 5-киловаттных объёмных реакторах (при $p \leq 100 \text{ Торр}$). Площадь осаждаемого ПКА-слоя без использования сканирования по поверхности подложки $\leq 1 \text{ см}^2$, что соизмеримо с размерами поверхности PDC-резцов. Благодаря высокой концентрации СВЧ-мощности в плазме и высоким скоростям роста алмаза, СВЧ-факельный плазмотрон может быть успешно использован для наращивания массы НРНТ-монокристаллов [28]. При использовании сканирования поверхности подложки факелом с дополнительным подогревом сторонним источником тепла осаждаемая поверхность может быть увеличена при пропорциональном снижении скорости роста ПКА-слоя. Метод осаждения ПКА из плазмы СВЧ-факела на малоразмерные подложки при атмосферном давлении является инновацией, имеющей перспективу использования для упрочнения режущих инструментов ПКА-покрытием, а также в укрупнении монокристаллических подложек. Применение генераторов (магнетронов) для бытовых СВЧ-печей, а также отсутствие необходимости в использовании дорогостоящих камер реакторов сложной геометрии и систем их вакуумной откачки открывают возможность создания эффективного производства алмазных инструмен-

тов. Факельный метод позволяет также осуществлять ПКА покрытие деталей произвольной формы и размеров благодаря применению сканирования факелом поверхности подложки по заданной программе, а также применению агрегатирования нескольких факелов в общей камере технологической установки.

Описание других CVD-методов осаждения ПКА содержится в обзоре [29]. Метод "горячих нитей" для CVD-осаждения алмазов использует «решётку» из нитей накаливания, которые делаются из тугоплавких металлов (вольфрам, тантал или рений). Нити нагреваются электрически до температур 2000—2500 °С и производят в среде рабочих газов в окрестности каждой нити необходимые объёмы атомарного водорода и предшественников алмаза. Типичные условия — это смеси 0,5—1,5 % метана в водороде и скорости осаждения порядка 0,5—1,5 мкм/ч. Основные принципы, экспериментальные условия и существенные параметры для увеличения поверхности осаждения методом "горячей нити" приведены в обзоре. Достоинство метода заключается в получении покрытий большой площади, определяемой размерами решетки из "горячих нитей", однако осаждаемое покрытие не отличается качеством алмаза из-за примесей в газовой среде, испаряющихся из нагретых нитей, к тому же рост алмаза характеризуется низкой скоростью.

Известен также метод, основанный на применении высокотемпературной газовой горелки. В горелке используется плазменная струя, генерируемая в радиочастотном или дуговом разряде. Это техника создает термическую плазму с температурой газа в диапазоне 5000—8000 °С. Интенсивная диссоциация газа с образованием предшественников роста алмаза в термической плазме позволяет достигать чрезвычайно высокой скорости осаждения. При скорости подачи газовой смеси 1500 см³/мин водорода и 60 см³/мин метана (0,75 % метана в водороде) удаётся получать скорости осаждения ПКА до 400 мкм/ч. Температура подложек в этих исследованиях $\sim 1000 \text{ °С}$.

* * *

С развитием CVD-методов осаждения алмаза началось производство нового поколения сверхтвердых металлообрабатывающих инструментов. Вооружение общепринятых твердосплавных инструментов алмазным CVD-покрытием, в отличие от инструментов, оснащенных плоскими PDC-таблетками, получаемыми в процессе НРНТ, позволяют, по существу, создавать инструменты с оптимальным режущим профилем. Поверхность инструмента с покрытием может быть полностью функциональной, при этом устраняются многие ограничения по

скорости и чистоте обработки. Кроме этого, благодаря отсутствию в CVD-покрытии цементующей связки, новый инструмент имеет преимущество перед материалом PDC, поскольку чистый алмаз тверже и химически более инертен, чем спеченные слои. Улучшенная геометрия инструмента с CVD-покрытием повышает его производительность, долговечность и качество обработки твёрдых материалов. Новые инструменты уже используются в различных отраслях обрабатывающей промышленности.

Формирование и рост углеродных плёнок на неалмазных подложках в процессе CVD

Углерод образует большое разнообразие кристаллических и неупорядоченных структур благодаря тому, что может существовать в трёх различных типах гибридизации sp^1 , sp^2 , и sp^3 [30]. В конфигурации алмаза sp^3 каждый из четырех валентных электронов атома углерода имеет тетраэдрически ориентированные гибридные орбитали, образующие сильные σ -связи с соседними атомами. В конфигурации графита sp^2 три из четырех валентных электронов имеют тригонально направленные гибридные орбитали, образующие сильные σ -связи в плоскости. Четвертый электрон находится на π -орбитали, которая ориентирована по нормали к этой плоскости. Эти π -орбитали образуют слабые (ненасыщенные) связи с соседними π -орбиталями. В конфигурации sp^1 (карбин) два валентных электрона, ориентированные линейно, образуют сильную гибридную связь, а другие два электрона находятся на орбиталях в плоскости, перпендикулярной линейной σ -связи.

При CVD-осаждении алмаза из газовой фазы на подложках могут одновременно образовываться разные формы углерода, в частности, неупорядоченный углерод. К неупорядоченному углероду относится большое разнообразие видов углеродных структур, таких как сажа, углеродные нановолокна, стекловидный и аморфный углерод, получаемый осаждением из пара. Аморфный углерод в основном имеет связь sp^2 и в зависимости от условий осаждения может иметь форму (а-С) или гидrogenизированную форму (а-С:Н). Эти разновидности углерода механически твёрды, прозрачны для ИК-излучения и химически инертны. Как твердые материалы они находят непосредственное применение для упрочняющих или просветляющих покрытий окон ИК-оптики. Их особые свойства обязаны присутствию в них компонентов с sp^3 -связью. Такие комплексы из атомов углерода с разными типами связи, включающими sp^3 -связь, называют алмазоподобным углеродом (DLC). В целом они могут быть полностью аморфными или же содержать кристаллические включения.

Сильные σ -связи алмаза определяют его экстремальные механические свойства: предельно высокие значения твердости, модуля упругости, теплопроводности и прочие выдающиеся свойства по сравнению с другими веществами. Графит же состоит из плоских гексагональных sp^2 -слоёв, слабо соединённых между собой силами Ван-дер-Ваальса в чередующейся последовательности слоёв А-В-А-В... Это анизотропное соединение даёт высокую проводимость и прочность вдоль базисных плоскостей, но низкое её значение в поперечном направлении. Различные некристаллические углеродные атомные структуры могут рассматриваться как промежуточное звено между алмазом, графитом и углеводородными полимерами и могут содержать различные соотношения sp^2 и sp^3 -связей, включая водород.

Алмазоподобный углерод впервые был получен ионно-лучевым методом [31]. Сейчас аморфный углерод получают разнообразными методами, например, плазменным CVD-осаждением, магнетронным распылением, ионным осаждением, и осаждением из лазерной плазмы. Общим в этих методах является то, что в процессе роста пленка подвергается ионной бомбардировке, под действием которой формируется sp^3 -связь. Формирование плёнки аморфного углерода а-С на подложке изучалось в процессе конденсации пучка углеродных ионов с изменяемой энергией [31]. Было установлено, что свойства аморфных углеродных атомов при осаждении в условиях ионной бомбардировки, как правило, проходят через три режима в зависимости от энергии ионов. Негидрированный а-С осаждается при низкой энергии ионов и является, по существу, графитом, похожим на испарённый а-С. При умеренных энергиях ионов он переходит в жесткий а-С и затем снова становится менее жестким уже при высоких энергиях, когда его структура становится весьма неупорядоченной структурой графита с дефектами. Структура гидрированного а-С:Н при низких энергиях ионов — мягкая из-за преобладания полимерных цепочек — CH_2 . Его твердость растёт при умеренных энергиях ионов углерода и, пройдя максимум, снижается при высоких энергиях ионов, когда на фоне снижения содержания водорода, а-С:Н принимает дефектную структуру графита. Алмазоподобные формы а-С:Н уникальны тем, что они имеют гораздо более высокую плотность по сравнению с полимерами из обычных углеводородных атомов. Алмаз, естественно, имеет самую высокую плотность атомов среди всех твердых фракций. Графит имеет более низкую атомную плотность, чем алмаз. Аморфный sp^2 углерод, образуемый из испарения или распыления, имеет плотность меньшую, чем графит. Твёрдый аморфный углерод, осаждённый

из ионных пучков или лазерной плазмы, имеет атомные плотности выше графита, но ниже алмаза. Физические свойства различных некристаллических форм углерода по сравнению с алмазом, графитом и C_{60} представлены в табл. 6 [31].

ром происходит изменение структуры связей от sp^1 до sp^2 . На 2-й стадии sp^2 -связи постепенно перерождаются в sp^3 -связи углерода. Непрерывный поток активированных углеводородных молекул и атомарного водорода на поверхность подложки

Таблица 6

Структуры слоёв, полученных при осаждении из пучка углеродных ионов

Вид углерода	Плотность, г/см ³	Твёрдость, ГПа	% sp^3	% атомн. Н	Энергия С-ионов, эВ
Алмаз	3,52	100	100	0	
Графит	2,27		0	0	
C_{60}	—		0	0	
Стеклоуглерод	1,3—1,55	3	0	0	
С-испарение	1,9	3	0	0	
С-распыление	2,2		5	0	
ta-C	3,1	80	80—88	0	30—700
a-C:H, PD, твёрдый	1,6—2,2	10—20	40	30—40	70—700
a-C:H, PD, мягкий	1,2—1,6	<10	60	40—50	7—30
ta-C:H	2,4	50	70	30	

О том, как происходит зарождение, формирование и рост алмазной плёнки в CVD-процессе, подробно рассмотрено в обзоре [32]. Эволюция алмазной плёнки состоит из последовательных стадий: инкубационный период; поверхностная нуклеация — образование ядер; терминальная стадия нуклеации и переход роста ядер в зёрна; слияние отдельных зёрен в сплошную плёнку; наконец, сам рост непрерывной плёнки. Спонтанная неэпитаксиальная нуклеация должна удовлетворять двум требованиям: а) насыщению поверхности субстрата углеродом; б) наличию высокоэнергичных состояний (ненасыщенных валентностей). Нуклеация алмаза на подложках, как правило, происходит на промежуточном слое алмазоподобного аморфного углерода, на карбидах металлов, или на графите, образовавшихся в инкубационный период на поверхности субстратов из-за химического взаимодействия газовых компонентов с поверхностью. Такие промежуточные слои обеспечивают центры нуклеации для роста алмазных кристаллитов, повышают плотность нуклеации на неалмазных подложках, определяют морфологию, ориентацию и текстуру алмазных плёнок.

Изучение нуклеации и роста алмаза на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (HRTEM) на TEM-сетках в ВЧ CVD [33] дало прямые доказательства формирования алмазоподобного углеродного аморфного слоя 8—14 нм толщиной, в котором были обнаружены включения маленьких кристалликов алмаза 2—5 нм в поперечнике, из которых затем идёт рост больших алмазных кристаллитов.

На 1-й стадии нуклеации формируется углеродный кластер на поверхности подложки, в кото-

питает энергией конверсию $sp^1 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$. В то же время травление атомарным водородом фаз sp^1 и sp^2 , протекающее в 10 раз быстрее травления фазы sp^3 способствует доминирующему росту последней. Атомы водорода таким образом служат реакционно эффективным растворителем, который позволяет превращать графитные ядра в алмазные. На 3-й стадии происходит переход связанных состояний из аморфного углерода в алмаз с sp^3 -связанным углеродом. Кристаллизация в аморфном слое также включает химические реакции, такие как отделение водорода и дегидрогенизацию абсорбированных комплексов, рекомбинацию атомов водорода. Во время кристаллизации углеродные атомы перестраиваются в ориентацию (111), чтобы достигнуть минимальной поверхностной энергии. Кристаллизованные зоны затем действуют как зародыши для дальнейшего роста алмаза. С 4-й по 6-ю стадию идет рост алмаза. Углеродные атомы, добавленные к поверхности (4-я стадия) участвуют в процессе диффузии в твердом теле. Начальная форма алмаза полусферическая (4-я стадия). Как только микрокристалл алмаза достигает критического размера (5-я стадия), он приобретает граненную кристаллографическую форму, характеризуемую дефектами, такими как острия, дефекты упаковки и двойники (6-я стадия). На 7-й стадии происходит вторичная нуклеация вследствие концентрации флуктуаций на поверхности алмазного кристалла. Эти флуктуации ведут к неровной поверхности разупорядоченных доменов. Когда толщина разупорядоченных доменов достигает критических размеров, им уже не хватает плотности тепловой энергии или скорости диффузии углеродных атомов в кристалл алмаза, что

приводит к вторичной нуклеации атомов на поверхности. Образование промежуточного DLC-слоя наблюдалось в экспериментах, направленных на изучение нуклеации на Mo- и Si-подложках. Установлено, что алмазные кристаллиты растут не на поверхности подложки, а на подстилающем аморфном слое. Нуклеация алмаза достаточно легко идет на поверхностях разупорядоченного углерода, и формирование этого типа промежуточных слоёв на самом деле — необходимый элемент механизма гетерогенной нуклеации алмаза.

Травление графита происходит одновременно с нуклеацией алмаза. Атомарный водород, необходимый для роста алмаза, играет активную роль в нуклеации, устраняя оборванные поверхностные связи и стабилизируя sp^3 ядра по отношению к sp^2 углероду. Этот детальный механизм нуклеации является доминирующим каналом спонтанной нуклеации новых независимых алмазных кристаллов в отсутствие предшествующего засева. Для быстрого роста высокоориентированных, эпитаксиальных ПКА-плёнок желательное усиление нуклеации с графитными прекурсорами, по крайней мере, на ранних стадиях гетероэпитаксиального осаждения, когда требуется быстрое слияние ориентированных алмазных ядер. При эпитаксиальном же выращивании больших алмазных монокристаллов необходимо устранение графитных прекурсоров, чтобы избежать вторичной нуклеации.

Алмазы зарождаются спонтанно на графитных отложениях в местах дефектов структуры. Так, например, установлено, что в процессе MPACVD-осаждения алмаза на Si-подложках, на поверхность которых предварительно наносились царапины алмазным абразивом, при содержании 0,3 % CH_4 в H_2 растёт поверхностный монокристаллический слой β -SiC, в то время как при возросшем до 2%-содержании CH_4 в H_2 вместо SiC наблюдается уже рост аморфного слоя углерода. Вообще говоря, образование промежуточных слоёв является важным этапом для спонтанной нуклеации алмаза на неалмазном субстрате. Но, чтобы нуклеация произошла, необходимо наличие дефектов или высокоэнергетических центров зарождения в слоях карбидов.

Процесс поверхностной нуклеации характеризуют двумя величинами: плотностью N_d ($см^{-2}$) и скоростью поверхностной нуклеации N_r ($см^{-2} \cdot ч^{-1}$). Плотность нуклеации — это число зерен, растущих на единице поверхности подложки, а скорость нуклеации — это число новых зёрен, образовавшихся на единице поверхности в единицу времени. Плотность нуклеации зависит от числа активированных центров зарождения зёрен на поверхности подложки. Нуклеация прекратится, ко-

гда кристаллы зародятся на всех доступных центрах роста или когда зоны нуклеации перекроют друг друга. Плотности и скорости поверхностной нуклеации на неалмазных субстратах в зависимости от материала подложки, предварительной обработки её поверхности и условий синтеза могут изменяться в пределах от 10^3 до $10^{11} см^{-2}$ и от 10^3 до $10^{10} см^{-2} \cdot ч^{-1}$ соответственно.

Способы предварительной обработки поверхности неалмазных подложек для усиления нуклеации

Гетерогенная нуклеация и рост ПКА-плёнок на подложках из различных материалов без какой-либо предварительной обработки могут вести себя по-разному [32]. Так, скорости нуклеации на карбидообразующих подложках (Si, Mo, W) на один-два порядка выше, чем на не образующих карбиды подложках (Cu, Au). Среди карбидообразующих (Si, Mo, Al, Ni, Ti) плотность нуклеации на Mo оказывается на порядок величины выше, чем на остальных перечисленных материалах при равных условиях осаждения. Скорости нуклеации на поликристаллических подложках из-за плотности дефектов в несколько раз выше, чем на монокристаллических подложках из одного и того же материала после одинаковой предварительной подготовки поверхности. Карбиды тугоплавких металлов (TaC, WC, Mo_2C) и некоторые ковалентные карбиды (SiC, B_4C) оказывают положительное влияние на нуклеацию. Она идёт легко на подложках, образующих аморфный DLC (главным образом, на Mo и Si), без какой-либо предварительной обработки. На Ni, Pt, Cu и Si растут, главным образом, графитные слои. Предварительная обработка кремниевых подложек напылением наноразмерных металлических плёнок: Cr, Mo, Nb, Ti, V и W повышает нуклеацию и скорость роста ПКА-покрытий. Этим способом получали гладкие наноалмазные пленки с среднеквадратичной шероховатостью 10 нм и высокой плотностью алмазных наночастиц, зародившихся на частицах напыления.

Активные карбидообразующие металлы Mo, Nb и особенно W показали наибольшую плотность кристаллитов алмаза (см. таблицу 7), которые образуются на начальных стадиях зарождения и дают плотные, однородные и очень гладкие наноалмазные плёнки. На нанослоях Cr, Ti, и V, которые менее активно образуют карбиды, растут грубые плёнки с большой шероховатостью, несмотря на морфологию поверхности самого металлического нанослоя, которая не играет существенной роли для последующего роста на нём ПКА-плёнки.

Таблица 7

Эффективность нуклеации алмаза на карбидообразующих металлах

Металл	Толщина, нм	Шероховатость, нм	Плотность нуклеации ($\times 10^{10} \text{ см}^{-2}$)
Cr	92 $\pm$ 1	1,2 $\pm$ 0,1	0,3 $\pm$ 0,1
Mo	94 $\pm$ 2	0,9 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,2
Nb	91 $\pm$ 2	0,5 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,2
Ti	89 $\pm$ 1	1,2 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,2
V	92 $\pm$ 2	1,6 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,3
W	92 $\pm$ 2	1,5 $\pm$ 0,2	3,5 $\pm$ 0,5

Известно, что традиционные, металлические карбидообразующие подложки после осаждения ПКА-плёнки теряют пластичность вследствие воздействия высокой температуры CVD-процесса. В недавней публикации [34] в качестве подложек для ПКА, обладающих большей пластичностью, были исследованы сплавы молибден-рений и вольфрам-рений, в которых содержание рения доведено по массе до 52,5 и 25 % соответственно. В целом, подложки из Mo/Re- и W/Re-сплавов показали хорошие результаты по росту алмаза. Во всех случаях морфология и спектры комбинационного рассеяния соответствовали кристаллическому алмазу с минимальным содержанием sp^2 углеродной фазы. Mo/Re-сплав показал значительно более пластичные качества, чем традиционные подложки из вольфрама после роста алмаза, и, таким образом, может представлять интерес как буферный слой для ПКА-покрытия эластичных подложек и твёрдосплавных инструментов.

Адгезия ПКА-слоя к твёрдому сплаву зависит непосредственно от плотности алмазных зародышей на его поверхности. Это заставляет привлекать все возможные средства для усиления нуклеации алмаза на поверхности твёрдого сплава. Методы предварительной обработки поверхности подложек разнообразны, в их числе: нанесение царапин, ультразвуковой засев наноалмазными частицами, подача на подложку электрического потенциала (смещения), покрытие промежуточным слоем более активным по отношению к нуклеации материалом, ионная имплантация, импульсное лазерное облучение, цементация.

К предпочтительным и эффективно усиливающим нуклеацию на неалмазных поверхностях относятся методы засева алмазным порошком в ультразвуковой ванне и электрическое смещение, после которых идут менее эффективные: царапание, ионная имплантация, облучение лазером, цементация и пр. Выше было показано, что нуклеация на предварительно обработанных поверхностях случается, в первую очередь, на частицах богатых углеродом или дефектах, таких как царапины, границы частиц, дислокации, повреждения от электронной бомбардировки, ямки травления.

Царапание снижает поверхностную энергию за счёт разрыва атомных поверхностных связей,

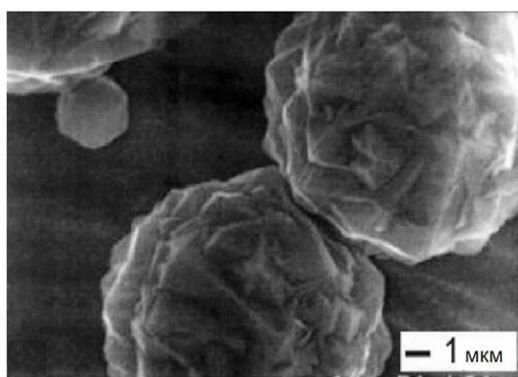
образует большое число свободных связей на острых краях, на выступающих острых поверхностях, способствует насыщению углеродом (быстрому образованию карбида) на острых краях, удаляет вредные поверхностные окислы. Другая возможность для усиления нуклеации царапанием состоит в том, чтобы наносить дефекты нелетучими графитными частицами при поверхностном пиролизе абсорбированных углеводородов. Эти графитные кластеры гидрогенизируются в атомном водородном окружении при типичных условиях CVD. Эффективность царапания на различных подложках снижается на порядок в последовательности от Si и Mo до WC. Для предобработки царапанием используются абразивы: алмаз, оксиды, силициды, нитриды, карбиды и бориды. Усиление нуклеации царапанием абразивами возрастает в следующем порядке: от силицидов SiO_2 < нитриды < ZrO_2 < карбиды < бориды < Al_2O_3 < cBN < до алмаза. Плотность нуклеации снижается при увеличении размеров частиц шлифовального алмазного порошка, однако растёт при увеличении размеров частиц при ультразвуковой обработке.

Частицы, оставшиеся на поверхности субстрата после алмазного засева, являются преобладающими центрами нуклеации и рост алмаза происходит путем гомоэпитаксии на этих засеянных частицах. Плотность нуклеации прямо пропорциональна плотности засева алмазными частицами, составляя примерно десятую часть засеянных частиц. Алмазный засев создаёт возможность эпитаксиального роста ПКА плёнок на неалмазных подложках.

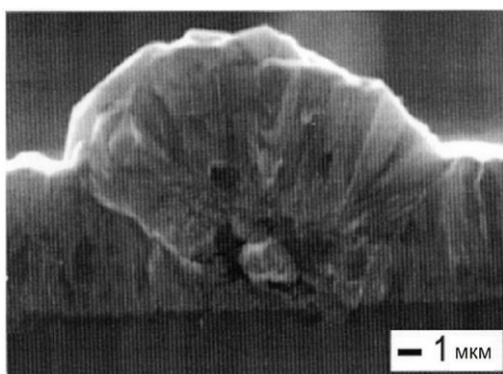
В качестве примера приведем данные [35] по росту алмазных плёнок в CVD-процессе за счёт прямого перехода к гомогенному росту плёнок, минуя начальную стадию гетерогенной нуклеации алмаза. Гомогенный рост алмаза шёл на алмазных кристаллитах, нанесённых на подложку в ультразвуковой ванне из суспензии алмазного нанопорошка в изопропиловом спирте. Использовались алмазные кристаллиты малых размеров, чтобы получить предельно высокую концентрацию зародышей на подложке. Размеры алмазных нанокластеров в порошке, используемом для приготовления суспензии, составляли около 5 нм. Сами кластеры объединены в агрегаты, минимальный

которых примерно равен 10 алмазным кластерам ~ 50 нм. Рост алмазных пленок проводился методом HFCVD (горячей нити) в водородно-метановой смеси при температуре 750—850 °C с прогревом в среде атомарного водорода непосредственно перед началом процесса роста. В спектрах комбинационного рассеяния (КР) света полученных пленок наблюдался интенсивный и узкий (6 см^{-1}) алмазный пик 1332 см^{-1} .

Как видно на СЭМ-изображениях поверхности и поперечного скола ПКА-образований, выросших из наноалмазных кластеров затравки (рис. 12), их структура имеет выраженное поликристаллическое строение. В том случае, если подложка не полностью покрыта наноалмазными зародышами, пленка растёт не сплошной и состоит из отдельно расположенных поликристаллитов (рис. 12, а) в виде полусфер с размерами в несколько мкм. При плотном засеве подложки растущие кристаллиты соприкасаются и вырождаются в сплошную пленку (рис. 12, б). Однако на поперечном сколе можно видеть полусферическое образование, выросшее из крупного зерна, с характерной столбчатой структурой по его радиусу.



а



б

Рис. 12. Электронные микрофотографии: поликристаллические алмазные полусферы, выросшие на поверхности подложки из кремния при неплотном наноалмазном засеве (а), и поперечный скол подложки с плёнкой, выросшей при плотном засеве, на пленке видна поликристаллическая полусфера из крупного наноалмазного агрегата со столбчатой структурой по его радиусу (б) [35]

Приведенные данные позволяют представить себе механизм начальной стадии роста алмазной пленки на наноалмазных центрах образования зародышей следующим образом. Рост алмазных кристаллитов начинается на поверхности агрегатов, состоящих из нескольких алмазных нанокластеров. При этом направление роста нанокристаллитов задается гранями алмазных кластеров, образующих агрегат. Травление атомарным водородом поверхности алмазных агрегатов очищает от sp^2 -фазы и увеличивает концентрацию ненасыщенных sp^3 -связей на поверхности наноалмазных зародышей, что ускоряет рост алмазной пленки на начальной стадии. В ходе дальнейшего роста начинают взаимодействовать кристаллиты, растущие на соседних агрегатах. Каждое из наблюдаемых поликристаллических зерен на поверхности выросшей пленки микронных размеров представляет собой сросшийся кристаллит.

Рассмотренный механизм предполагает многоуровневую иерархию кристаллических размеров в выросшей пленке: алмазный кластер-алмазный агрегат-нанокристаллит-поликристалл. В случае редко расположенных агрегатов, то есть при отсутствии взаимодействия нанокристаллитов, растущих в соседних агрегатах, конечная форма поликристалла микронных размеров приближается к сферической, что и наблюдается в эксперименте (рис. 12).

Значительное влияние на морфологию растущих алмазных плёнок оказывает статическое электрическое поле вблизи подложки. Подача электрического потенциала (смещения) на подложку, во-первых, помогает удалять исходные окислы или подавлять их образование на её поверхности, и, во-вторых, способствует усилению нуклеации, помогая преодолевать энергетический барьер образования стабильных алмазных ядер путем более эффективной активации поверхности подложки и увеличения потока и подвижности адсорбируемых атомов. Для усиления нуклеации алмаза при осаждении ПКА в разрядах постоянного тока и высокочастотных разрядах применяют положительное смещение подложки, тогда как в СВЧ-разрядах нуклеацию можно усиливать как положительным, так и отрицательным смещением подложки. Плотностью нуклеации можно управлять в пределах от 3 до 6 порядков величины варьированием экспозиции подложки под электрическим смещением и/или величиной тока. Плотность нуклеации пропорционально растёт с ростом напряжения смещения на подложке. При одном и том же абсолютном значении напряжения смещения плотность нуклеации на подложке под отрицательным потенциалом на 1 или 2 порядка величины выше, чем на подложке положительно потенциалом при высоком содержании метана. Однако ускоренный по-

ток положительных ионов углерода на Si-подложку при отрицательном смещении ведет к большей шероховатости поверхности ПКА-покрытия, тогда как положительное смещение поддерживает гладкость поверхности. Поэтому положительное смещение более пригодно для обработки Si-подложек. С увеличением тока смещения размеры зёрен и включения неалмазного углерода в алмазных пленках уменьшаются при сопутствующем увеличении модуля Юнга и прочности ПКА-покрытия на излом, в то время как большие напряжения сжатия в пленках снижаются и переходят в напряжения растяжения.

Импульсное лазерное облучение тонкого буферного слоя из a-C, WC или cBN, осаждённого на подложки, приводит к значительному усилению как нуклеации, так и адгезии алмазных плёнок к подложкам. Предполагается, что облучение преобразует часть a-C-углерода на поверхности в алмаз или дает продукт, который способствует зарождению алмаза. Цементация подложек из Mo, W, Si, Fe/Si также ведет к усилению нуклеации из-за образования карбидов и насыщения углеродом поверхности подложки.

Царапание и механический засев — достаточно простые способы для усиления алмазной нуклеации, но их недостаток в том, что они вызывают повреждение поверхности, загрязняют её и не позволяют получить самые высокие значения плотности нуклеации. К тому же эти методы предварительной подготовки мишеней нельзя применять к подложкам сложной геометрии и формы, и они не совместимы с теми применениями, которые требуют чрезвычайно гладких и чистых поверхностей. Поэтому для применений в электронике, в оптике, в создании сложных инструментов электрическое смещение и засев алмазным порошком в ультразвуковой ванне, которые не повреждают поверхность, являются предпочтительными для осаждения ПКА-покрытий.

Нанесение алмазного МРАСVD-покрытия на твердосплавные WC (Co)-инструменты

Первым инструментом с алмазным покрытием были вставки Idemitsu на основе Si_3N_4 [36]. Производство WC(Co)-инструментов с алмазным покрытием вошло в практику только после многочисленных исследований взаимодействия алмаза с кобальтом и разработки способов подготовки поверхности, чтобы обеспечить адгезию алмазной пленки. Первые попытки выращивания алмазных плёнок на неалмазных подложках давали несплошные плёнки, состоящие из случайно ориентированных кристаллов, содержащих неалмазный углерод и дефекты. В итоге, осаждение ПКА на WC(Co) стало проводиться в две стадии. На пер-

вой стадии проводилась подготовка поверхности для получения хорошего сцепления между алмазом и поверхностью карбида, а на второй — осаждалось алмазное покрытие.

Осаждение ПКА-покрытий на твердосплавные материалы CVD-методом в низкотемпературной плазме сопровождается сложными физико-химическими явлениями в процессе роста алмазной плёнки, проходя этапы зарождения (нуклеации) центров роста и формирования сплошного покрытия [37]. Эти явления, особенно зарождение и начальные этапы роста, влияют на конечные характеристики алмазного покрытия, его морфологию, однородность, адгезию, износостойкость. Большое значение имеет совместимость алмазного покрытия с материалом используемых подложек, на которых покрытие выполняет предназначенную ему роль. Так, увеличение плотности поверхностной нуклеации способно улучшить морфологию, снизить шероховатость поверхности алмаза. К тому же высокая плотность зародышей не оставляет «белых пятен», в которых отсутствует связь алмазной плёнки с поверхностью подложки, что позволяет в целом добиться лучшей адгезии покрытия с подложкой.

Адгезия является сложной функцией внутренних и внешних параметров, включая плотность нуклеации, совместимость коэффициентов теплового расширения, и качества подготовки поверхности. В случае системы алмаз—карбид [37] действуют два основных фактора: 1) несоответствие коэффициентов теплового расширения и большие термические напряжения на границе раздела алмаз-карбид; 2) состав и свойства интерфейса (переходного слоя) алмаз-карбид. При слабой связи с подложкой покрытие не сможет выдержать усилие сдвига в процессах обработки и будет отслаиваться. Поверхность из цементированного карбида вольфрама, спеченного в вакууме, состоит из кристаллов карбида вольфрама и кобальта. После спекания твердосплавный инструмент обрабатывается по размерам шлифованием, которое размазывает цементирующий кобальт по всей поверхности спеченного инструмента. В этих условиях прочность сцепления алмазного покрытия на твердосплавных пластинах во многом определяется взаимодействием между углеродом и тонким слоем кобальта, который присутствует на поверхности инструмента [38]. Присутствие кобальта нежелательно для осаждения алмаза на WC-Co-инструменты, поскольку он подавляет нуклеацию алмаза и усиливает образование графита [39]. В типичных условиях CVD-осаждения углерод имеет повышенную растворимость и диффузию в кобальте, которые идут одновременно с инкубационным процессом нуклеации алмаза, в результате чего накопление графита на контакте алмаза и WC(Co)-подложки

ослабляет связь между ними и ведет к деградации алмазной пленки. В [2] обсуждаются способы обработки поверхности твердых сплавов для улучшения качества CVD-осаждения алмаза и производительность инструментов, покрытых алмазом.

В [40] предложен способ прямого осаждения алмаза на переходные металлы VIII группы (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), которое обычно сопровождается образованием графита, являющегося главным конкурентом при осаждении алмаза на этих металлы. Осаждение проведено путем многостадийного CVD-процесса, включающего этап посева подложки алмазным порошком с отжигом засеянной подложки в водороде при высоких температурах, за которым следовал этап зарождения и роста алмазной пленки. Было показано, что на этих подложках можно вырастить алмаз высокого качества, и при этом образование графита может быть в значительной степени подавлено по данной методике. В итоге было предложено распространить опыт осаждения алмаза на сталь и материалы WC, цементированные Co.

Для достижения надёжного сцепления между алмазной пленкой и карбидной подложкой все же необходимо ограничить взаимодействие алмаза с кобальтом. Опубликованные сообщения по экспериментальным подходам включают в себя использование поверхностного травления, аналогичного выщелачиванию Co из PDC-резцов, или промежуточных буферных покрытий. Широко используется химическое и электрохимическое травление кобальта, чтобы уменьшить его присутствие на контакте алмаза с подложкой. В частности, сообщается о процедуре травления с использованием смеси $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 9 : 1$ [41], HNO_3 [42], и других растворителей [43].

Чтобы в процессе газофазного осаждения при высокой температуре избежать растворения и графитизации алмаза, на рабочие поверхности вставки из твердого сплава наносят буферный слой. Формирование промежуточного слоя до осаждения алмазной пленки на твердый сплав служит двум целям: 1) формированию диффузионного барьера между кобальтом и алмазной пленкой; 2) снятию остаточных напряжений в интерфейсе алмаз—карбид.

В [44] проведён обзор различных видов буферных покрытий WC(Co) и показано, что наименьший износ имеют образцы с подслоями из нитрида хрома CrN по сравнению с TiN, TiC, Ti(C,N), CrC.

В качестве буферных слоёв на поверхность WC(Co) разными авторами также наносились также карбидообразующие покрытия. С алмазом активно взаимодействуют практически все переходные металлы Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo и W, образуя

соответствующие карбиды. Но образующиеся карбиды, за исключением карбидов вольфрама, обладают недостаточными защитными свойствами. У них высокая скорость диффузии углерода через карбид, что ведёт к графитизации алмаза и к его разупрочнению. К тому же механические свойства перечисленных карбидов, кроме карбида вольфрама, оказываются невысокими при повышенных температурах эксплуатации алмазного инструмента. Среди карбидообразующих материалов уникальные защитные свойства принадлежат, пожалуй, лишь вольфраму [27], карбиды которого обладают максимальными прочностными свойствами при повышенных температурах и прекрасным барьером против взаимной диффузии углерода благодаря экстремальным силам межатомной связи вольфрама и алмаза, что делает вольфрам приоритетным материалом для формирования барьерного буферного слоя между карбидом, содержащим кобальт, и ПКА-покрытием.

Выбор вольфрама в качестве буферного материала для осаждения ПКА на PDC-пластины оправдывается тем, что он образует переходной слой (интерфейс) из карбида на контакте с алмазом, а также имеет хорошую смачиваемость кобальтом, что должно обеспечивать в целом хорошую адгезию ПКА и PDC. Так как процесс осаждения буферного W-слоя протекает при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$, для образования WC-интерфейса на PDC необходимо проводить вакуумный отжиг при температуре $\sim 950^\circ\text{C}$ и только затем осаждают ПКА. Следовало бы ожидать, что образование переходного карбид—вольфрамового слоя в результате отжига или в процессе CVD на интерфейсе между ПКА-покрытием и подложкой может обеспечить хорошую адгезию между слоями, содержащими два основных элемента: вольфрам и углерод. Однако отжиг резцов при высокой температуре может разрушить другой переходной слой, связывающий PDC-таблетку с WC(Co)-подложкой. Кроме того, для высокой взаимной адгезии слоёв важно добиться ещё согласованности коэффициентов теплового расширения (КТР) и минимизации остаточных внутренних напряжений.

Исходя из сказанного, следует предпочесть осаждение упрочняющего алмазного ПКА-слоя на PDC-таблетку резца после проведения процедуры выщелачивания кобальта из её поверхности, поскольку непосредственное осаждение «алмаза на алмаз» без буферного слоя и связанного с ним отжига позволяет ограничиться только решением задачи сохранения связи между PDC-таблеткой и WC(Co)-подложкой в МРАСVD-процессе.

Упрочнение режущих PDC-инструментов и повышение их термостойкости нанесением поверхностного слоя поликристаллического алмаза

(ПКА) с помощью технологии МРАСVD является актуальной задачей в производстве инструментов, в первую очередь, для горнодобывающей промышленности. Повышение термостойкости PDC-резцов, достигнутое благодаря выщелачиванию кобальта, как было сказано, приводит к снижению прочности и стойкости резцов вследствие оставшихся после удаления кобальта пустот между алмазными кристаллитами. Поры и пустоты играют роль трещин, с которых может начинаться разрушение PDC-слоя. В то же время поликристаллическая алмазная поверхность PDC-резца после травления в кислотах и освобождения от присутствия кобальта, карбидов вольфрама и других загрязнений может свободно дорастиваться ПКА слоем в МРАСVD-процессе. При наращивании достаточно толстого ПКА-слоя над пустотами должны возникнуть мостики в формирующемся сплошном ПКА-покрытии, которые укрепят зоны PDC с повышенной прочностью.

Физико-химические условия МРАСVD гомоэпитаксиального синтеза алмаза на HPNT-монокристаллах

Изучение механизмов CVD-роста ПКА-плёнок осложняется тем, что плёнка срастается из кристаллитов с гранями кристаллов, ориентированными случайным образом. В процессе CVD все грани алмазных кристаллов растут одновременно, но скорости роста и морфология алмаза на разных гранях различаются, что затрудняет анализ из-за неопределённости скорости роста и различий в морфологии, в качестве плёнок, в концентрации дефектов ПКА-плёнок. Для лучшего понимания CVD-роста ПКА детально рассмотрим особенности гомоэпитаксиального роста монокристаллических алмазных плёнок, по описанию, данному в 3-й главе обзора [45].

Промышленное производство HPNT-монокристаллов алмаза способствовало детальному изучению гомоэпитаксиального алмазного (ГЭА) осаждения монокристаллических алмазных плёнок. В качестве подложек для синтеза ГЭА-плёнок используются зеркально отполированные монокристаллы HPNT типа — *Ib*. Кристаллы этого типа содержат азот замещения в концентрации 10^{-5} — 10^{-6} к углероду, который хоть и не особенно влияет на свойства растущих гомоэпитаксиальных плёнок, но может иногда неожиданно проявиться в электрических или оптических характеристиках. Наряду с подложками *Ib*-типа используют также природные подложки *Ila*-типа, не содержащие азот.

В исследованиях ГЭА-осаждения наиболее часто берут кристаллы с базовыми ориентациями (100), (111) и (110). На эскизе (см. рис. 13) алмазной монокристаллической HPNT-подложки с базовой ориентацией (100) показаны грани кристалла с ориентациями (110), (111) и (113) [46]. Размеры плоской поверхности (100) подложек, как правило, находятся в пределах от 2 до 4 мм и ~0,5 мм толщиной. С помощью МРАСVD на такой подложке удаётся выращивать монокристаллический алмаз на грани (100) с поперечным размером до 8 мм (рис. 14, а, б) [47, 48], что иллюстрирует возможность метода МРАСVD низкого давления выращивать монокристаллы алмаза таких размеров, которые практически не доступны для HPNT-технологии.

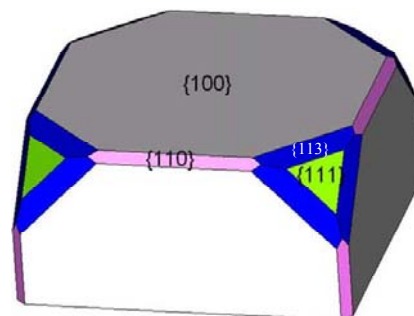


Рис. 13. Эскиз алмазной подложки с базовой ориентацией (100). Грани кристалла с другими ориентациями обозначены цветом [46]

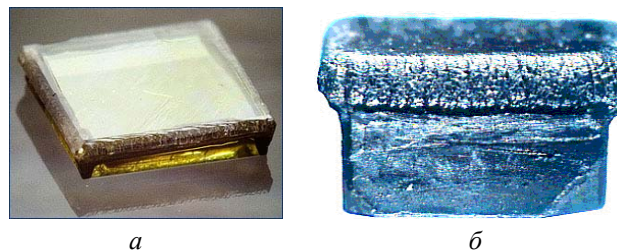


Рис. 14. Пример МРАСVD гомоэпитаксиального осаждения слоя алмаза толщиной 200 мкм на монокристаллическую алмазную подложку размером $2,5 \times 2,5 \times 0,2$ мм³ [47] (а), Пример быстрого гомоэпитаксиального роста алмаза на подложке $3,6 \times 3,8 \times 2$ мм³ типа *Ib* в СВЧ-плазме (мощность 6 кВт, скорость роста 30—40 мкм/ч) [48] (б)

Для получения оптимального режима осаждения в условиях МРАСVD необходимо учитывать взаимную связь всех параметров: общего давления газовой среды, состава газовых компонентов, мощности источника СВЧ-излучения и температуры подложки. Так, например, при изменении концентрации метана, температуры подложки изменяются скорости роста алмаза на разных гранях (рис. 15) [46].

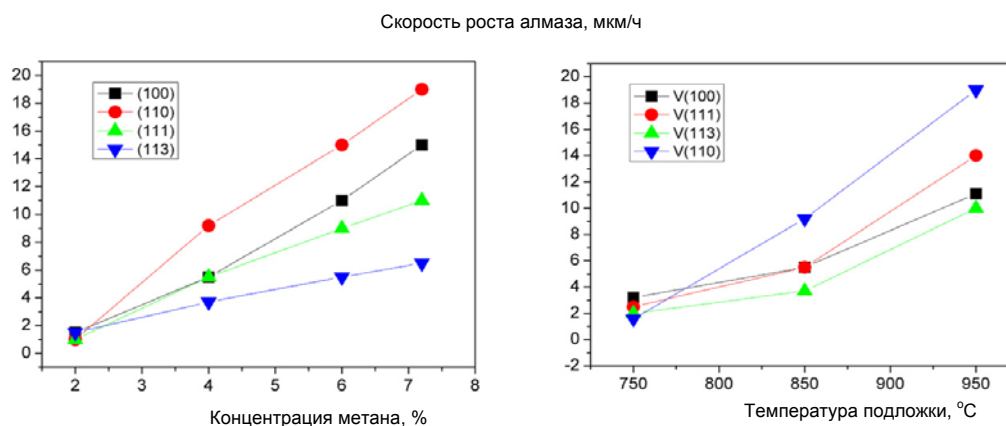


Рис. 15. Иллюстрация зависимости скорости роста алмаза на различных плоскостях кристалла от концентрации метана при температуре подложки 850 °C (левый график) и температуры подложки при концентрации метана 4 % (правый график) [46]

Концентрация метана

В качестве источника углерода чаще всего используется метан, хотя не исключаются и другие углеводороды и органические соединения. Фракционная концентрация метана C_{me} определяется пропорциональным расходом в общем потоке газа, состоящем в основном из водорода, как процентное содержание CH_4 в H_2 . Скорость роста тесно связана как с концентрацией метана, так и с температурой подложки T_s , как показано на рис. 15 [46]. Измерения проводились в режиме MPCVD-осаждения гомоэпитаксиальных алмазных (ГЭА) пленок при давлении газа 200 мБар и СВЧ-мощности 3 кВт при общем расходе газа 0,5 ст.л./мин. Параметры роста варьировались в пределах значений для: для концентрации метана — 2—7,2 %, для температуры подложки — 750—950 °C. Скорость роста ГЭА-пленки R_g растёт с увеличением концентрации метана, но при этом она заметно отличается для разных ориентаций кристалла. Самые быстрые темпы роста ориентации (110) связаны с тем, что на ней нет самопроизвольного зарождения алмаза с другой ориентацией. На плоскости кристалла (100) темп роста оказывается более медленным в связи с тем, что травление поверхности алмаза атомарным водородом усиливается с увеличением содержания водорода из-за большего разбавления им исходного газа. При низкой плотности СВЧ-мощности < 1 кВт и C_{me} выше 1 %, рост R_g имеет в большинстве случаев тенденцию к насыщению. С увеличением C_{me} в кристалле алмаза появляется графит, что является одной из причин насыщения скорости R_g . Рост алмаза замедляется, из-за того, что ростовая поверхность алмаза в большей степени покрывается неалмазной фазой, которая подвергается активному травлению водородом. Кроме того, поверхностные участки с возбужденными состояниями при высоких значениях C_{me} заполняются

метильными группами, и отталкивание между этими метильными группами также снижает скорость роста алмазной поверхности. Эти явления ведут к насыщению темпов роста.

Рост алмаза зависит от состава спечей (радикалов), их концентраций и реакций на границе подложки, которые трудно исследовать, поскольку процессы формирования радикалов в плазме довольно сложны, а диффузионный путь этих радикалов из плазмы на поверхность подложки не является простым. В роли предшественников роста алмаза рассматриваются метильные радикалы и ацетилен. Морфология поверхности ГЭА-плёнок изменяется микроскопически или макроскопически в зависимости от концентрации метана. Большинство исследований проводилось на кристаллах с ориентацией (100), несмотря на меньшую скорость роста, потому что кристаллическое качество оказывается лучшим среди ГЭА-плёнок, выращенных на разных кристаллических плоскостях. В типичных условиях роста, в котором C_{me} равно 0,5—2 %, $T_s = 700$ —900 °C и угле разориентации θ_{mis} около 3°, часто наблюдаются сгруппированные ступени роста на ГЭА-поверхности, причем могут появляться также и однодоменные структуры.

Сгруппированные ступени имеют вид плоских террас (см. рис. 16) [49, 28]. Средняя ширина террас согласуется с углами разориентации θ_{mis} подложек по отношению к ориентации кристаллографической плоскости. Особенно часто, когда вырастает толстая плёнка, её поверхность может иметь вид специфических зон роста. Неэпитаксиальные кристаллиты могут появляться благодаря разным источникам нуклеации. Один из них связан с зарождением на самой подложке, а другой — с зарождением в ГЭА-плёнке. При первом типе зарождения неэпитаксиальные кристаллиты имеют почти одинаковый размер. Плотность неэпитаксиальных кристаллитов в зависимости от C_{me} и

θ_{mis} оказывается выше вблизи краёв подложек и ниже в их центре. Поскольку C_{me} , как правило, лежат в диапазоне от 0,3—2 % для роста ГЭА-пленки, появление аномального роста зависит от θ_{mis} . Когда $C_{me} \ll 0,15$ %, неэпитаксиальные кристаллиты, которые связаны с θ_{mis} , на ГЭА-плёнках не появляются. Это поведение означает, что неалмазные фазы, формирующиеся в процессе роста на террасах поверхности подложки, эффективно удаляются атомарным водородом. На самом деле, с увеличением плотности мощности СВЧ-излучения, согласованным с повышением содержания метана в водороде вероятность появления неэпитаксиальных кристаллитов резко уменьшается, а темп эпитаксиального роста увеличивается, что видно на рис. 15.

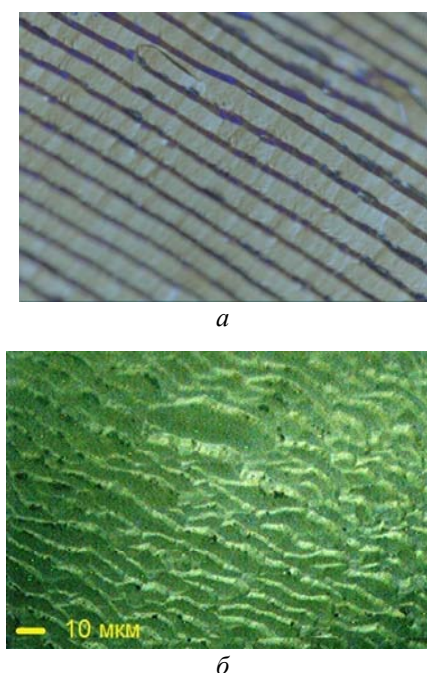


Рис. 16. Микроструктура роста на поверхности кристалла (100) в виде террас (ступеней), фотографии с оптического микроскопа: а — из работы [49], б — из работы [28]

Температура подложки

Наряду с концентрацией метана C_{me} , температура подложки T_S в процессе осаждения алмаза является важным параметром, который определяет как скорость роста R_g , так и кристаллическое качество ГЭА. Гомоэпитаксиальный алмаз, как правило, выращивают в диапазоне $T_S = 600—1200$ °С. При высоких температурах ($T_S > 1200$ °С) преимущественно выпадает графит, а при $T_S < 500$ °С скорость R_g слишком мала. Скорость роста R_g достигает максимума при температуре подложки около 1000 °С.

Как известно, скорость химических реакций, определяющих рост ГЭА-плёнок, зависит от температуры газа T в соответствии с уравнением Ар-

рениуса, которое характеризует зависимость константы скорости химической реакции от температуры: $k = A \exp - E_a/(RT)$, где A — размерный множитель, R — универсальная газовая постоянная, E_a — энергия активации. Энергии активации E_a , по разным данным, для (100) плоскости кристалла составляет 7—15 ккал/моль, для (110) плоскости кристалла — 18—20 ккал/моль, и 8,5—12 ккал/моль для (111) плоскости в диапазоне $T_S = 750—1000$ °С. Эти значения не следует считать точно идентифицированными. Температура подложки T_S зависит преимущественно от плотности теплообмена плазмы с подложкой, которая изменяется вместе с изменениями параметров плазмы, такими, например, как плотность радикалов. Изменения в состоянии плазмы вызывают изменения и значений E_a . Представленные данные по E_a получены в отсутствие дополнительного (внешнего) нагрева подложки в CVD-реакторе. E_a имеет тенденцию к увеличению для ориентации кристалла с высоким показателем роста. Среднее значение E_a для спонтанно зародившихся алмазных частиц в случае, когда для роста ГЭА использовалось оксиацетиленовое пламя, энергия активации, определённая на кристаллических плоскостях (100) и (111), составило $E_a \approx 12$ ккал/моль, а для плоскости (110) — $E_a \approx 18$ ккал/моль, хотя температура подложки T_S (1000—1400 °С) и плотность плазмы были значительно выше, чем в случае типичного MPCVD, что также подтверждает наличие сильной связи E_a с ориентацией плоскостей кристалла алмаза.

Поскольку поверхность алмаза при CVD-осаждении покрыта водородом, то сначала, чтобы сформировать на поверхности возбужденные участки, поверхность, занятая водородом, должна быть от него освобождена; затем на активированных участках поверхности адсорбируются углеродные радикалы. Теоретические представления о химических реакциях для роста алмаза подробно описаны в [50, 51].

Общее давление газа

Общее давление газа P_T влияет, главным образом, на температуру и на объем плазмы. В условиях MPCVD электроны плазмы ускоряются в электрическом СВЧ-поле, повышая энергию плазмы. Нейтралы и ионы газа получают энергию от электронов в результате столкновений. Ионы плазмы малоподвижны из-за большой массы и СВЧ-поле на них не оказывает действия. В целом, энергия газовой системы ниже, чем энергия электронной системы. Температура газа остается низкой при низких значениях P_T . В типичных условиях MPCVD-осаждения алмаза при низком давлении лишь небольшое количество свободных

электронов участвует в создании углеродных радикалов и атомарного водорода, что определяет низкую скорость роста и низкую плотность возбуждённых предшественников алмаза.

По мере роста давления P_T частота столкновений между электронами и нейтралами (ионами) плазмы возрастает, энергия от электронов активнее передаётся газу, повышая его температуру. С изменением P_T меняется состав возбуждённых спей и радикалов в плазме. В оптической эмиссионной спектроскопии MPCVD-плазмы при $P_T = 20\div 50$ Торр из плазмы преимущественно наблюдается эмиссия линий бальмеровской серии атомарного водорода. При P_T выше 100 Торр и высокой концентрации метана в спектре наблюдается интенсивное излучение полос Свана, соответствующее радикалам C_2 [51]. Бомбардировка алмазной пленки возбужденными радикалами снижается, если давление P_T поднять слишком высоко, из-за уменьшения средней длины свободного пробега частиц. Увеличение P_T , однако, улучшает качество алмаза. Среднее значение длины свободного пробега составляет примерно 1 мкм при 100 Торр и находится в обратной зависимости с P_T . Плотность излучения плазмы с поверхности подложки усиливается с увеличением P_T , поскольку плотность плазмы становится высокой, что должно приводить к увеличению темпов роста алмаза, но при этом необходимо увеличивать вложение СВЧ-мощности в разряд. Когда же мощность питания плазмы мала, а P_T существенно высоко, то становятся значительными процессы рекомбинации прекурсоров. В результате, зависимость скорости роста плёнки от концентрации метана переходит от линейной к сублинейной с увеличением P_T . Это означает, что для получения достаточного количества радикалов и поддержания линейного роста R_g мощность СВЧ-источника питания плазмы должна быть существенно увеличена.

Ориентация кристалла

Для ГЭА-роста используются монокристаллические подложки с тремя основными ориентациями плоскостей с низкими индексами Миллера: (100), (111) и (110). Как отмечалось, оптимальные условия роста кристаллического алмаза высокого качества различаются в зависимости от ориентации кристалла. Кроме того, скорость роста R_g для каждой ориентации кристалла имеет свою зависимость от условий роста. Значение R_g для ГЭА на плоскости (100) меньше, чем для других основных плоскостей кристалла при типичных условиях роста, в то время как ГЭА-плёнки на плоскостях (100) обычно показывают самые высокие электрические и оптические свойства по сравнению с другими плоскостями, и поэтому росту на плоскости (100) часто отдают предпочтение.

На поверхности (100) формируется доменная ступенчатая структура, которая зависит от угла разориентации подложки. Экспериментальные наблюдения показали, что рост алмаза от края ступени является доминирующим на (100) плоскости кристалла. [53]. Плоскость кристалла (111) может обеспечить гомоэпитаксиальную алмазную плёнку с макроскопически плоской поверхностью. Плоскость (110) имеет шероховатую поверхность и качество образцов такой плёнки, как правило, низкое. Поэтому, изучение ГЭА-роста проводится в основном на (100) и (111) кристаллических плоскостях. В отличие от плоскости (100), зарождение неэпитаксиальных кристаллитов на плоскости (111) маловероятно. Гомоэпитаксиальная алмазная плёнка (111), как сообщается, имеет большие внутренние напряжения. В толстой плёнке, выращенной на (111) подложке часто появляются трещины.

Разориентация

Угол разориентации θ_{mis} , определяемый как угол отклонения плоской полированной поверхности подложки от кристаллографической плоскости, также влияет на режим роста ГЭА, на оптимальные значения концентрации метана C_{me} , и температуры подложки T_s . Следовательно, условия роста должны быть оптимизированы с учетом θ_{mis} , чтобы улучшить качество ГЭА-плёнок. С увеличением θ_{mis} аномальный рост, включая формирование неэпитаксиальных кристаллитов, как правило, подавляется.

Для ориентации (100) существует связь между скоростью роста R_g и θ_{mis} . Об этом в деталях сообщено в [53]. Если $C_{me} < 1\%$, то R_g увеличивается пропорционально θ_{mis} . Эта зависимость становится более явной с увеличением T_s . Выше некоторого угла θ_{mis} зависимость R_g переходит в насыщение (например, при $\theta_{mis} > 5^\circ$). Когда концентрация метана $C_{me} > 6\%$, R_g становится постоянной независимо от θ_{mis} .

Одна из моделей, объясняющая боковой рост алмаза, состоит в том, что адсорбированные радикалы более стабильны на ребрах ступеней, чем на поверхности террас, и поэтому рост происходит преимущественно на рёбрах. Кроме того, отщепление водорода на ребрах идёт легче, чем на террасах и радикалы адсорбируются на ребрах ступеней с более высокой вероятностью. Получено важное экспериментальное подтверждение тому, что боковой рост на краях ступеней является структурной схемой роста алмаза.

Качество подложки и метод подготовки

Кристаллические дефекты в приповерхностной области подложки имеют неблагоприятное

влияние на качество ГЭА-плёнок. Желательна предварительная обработка для удаления дефектов полировки, так как при механической полировке алмазных поверхностей их трудно контролировать. Для травления поверхностных повреждений алмазного слоя может быть использована кислородная или водородная плазма. Скорость травления, как правило, 1 мкм/ч в оптимальных условиях травления, причем глубина травления алмаза в большинстве случаев около 1 мкм [54]. Макроскопически плоская поверхность может быть образована в процессе реактивного ионного травления с помощью высокочастотной плазмы. В случае использования СВЧ-плазмы поверхность становится шероховатой с ямками травления. Благодаря химической очистке, в том числе водородному отжигу при высокой температуре, удается избежать формирования ямок травления и бугорков роста на ГЭА-плёнках. Имеются данные о том, что кобальт (металлический растворитель углерода), используемый в качестве катализатора роста алмаза в НРНТ-установках и остающийся в монокристалле алмаза в виде примеси, диффундирует из объёма на поверхность подложки во время ГЭА-осаждения и становится причиной аномального роста. Поэтому подложку необходимо предварительно обработать травлением в кислотах.

Гомоэпитаксиальный рост алмаза при МРACVD на высокой СВЧ-мощности

Как описано выше, метод МРCVD осаждения алмаза с помощью плазмы, индуцированной СВЧ-излучением, имеет ряд преимуществ в получении алмаза высокого качества. Один из главных вопросов промышленного производства и применения алмазных продуктов, получаемых в процессе МРCVD, состоит в ускорении роста алмаза с гарантией высокого кристаллического качества. Обычно скорость роста R_g в процессе МРACVD при низкой СВЧ-мощности $W < 1$ кВт и $P_g < 50$ Торр достаточно низка — менее 1 мкм/ч, что отчасти связано с низкой температурой газа $T_g \sim 3000$ К [55]. Алмазное качество ухудшается из-за увеличения формирования вторичной нуклеации, неэпитаксиальных кристаллитов и неалмазной фазы, если просто увеличивать концентрацию метана для достижения более высоких R_g без увеличения интенсивности СВЧ разряда, т. е. плотности СВЧ-мощности в объёме плазмы. Оптимизация МРACVD с переходом на высокую мощность позволила вырастить высококачественные гомоэпитаксиальные алмазные плёнки с разумно высокими темпами роста $R_g > 20$ мкм/ч [56, 57]. Все параметры в системах МРACVD роста алмаза на высокой мощности существенно увеличены. При этом входная СВЧ-мощность 3—6 кВт, что больше в

5—10 раз, чем в установках МРACVD малой мощности. Здесь важно, что плотность СВЧ-мощности в плазме повышена до $30 \div 100$ Вт/см³, вместо 5 Вт/см³. Давление в реакторах МРACVD высокой мощности поднято до $100 \div 200$ Торр вместо прежних 20—50 Торр, т. е. в $4 \div 10$ раз больше. Типичная концентрация метана C_{me} , увеличена с 1 до 20 %, а температура подложки T_s до $900 \div 1200$ °С соответственно. Поток энергии из плазмы на подложку во время осаждения алмаза при высокой мощности питания МРACVD настолько силен, что держатель подложки необходимо охлаждать водой, чтобы подложку не перегреть. Цвет получаемой плазмы при увеличении объёмной плотности поглощаемой СВЧ-мощности приобретает зеленоватый оттенок, переходящий в ярко зелёный, соответствующий эмиссии полосы Свана радикала C_2 [51]. Соответственно отношение плотности предшественников $[C_2H_2]/[CH_3]$ возрастает с увеличением температуры подложки и концентрации метана [58]. Важно контролировать состав углеродных радикалов, сопровождающих рост алмаза. До сих пор до конца не ясно, какой радикал является доминирующим в росте алмаза, особенно при МРACVD высокой мощности. Поскольку форма радикалов в плазме чрезвычайно изменчива, ещё нет экспериментов, которые однозначно показали бы участие каждого углеродного радикала в росте алмаза. Изучение роли радикалов (предшественников) роста остаётся предметом дальнейших исследований для поиска наиболее эффективных технологий роста алмаза в неравновесных условиях МРACVD.

Скорость ГЭА-роста в зависимости от режимов осаждения

На рис. 17 в двойном логарифмическом масштабе показаны зависимости скорости роста R_g осаждаемых ГЭА-плёнок с ориентацией (100) от концентрации метана C_{me} на примере МРACVD двух типов с НР — высокой и LP — низкой СВЧ-мощностями. Зависимости R_g^{HP} получены для двух подложек с разными температурами: T_s — 890 °С (светлые кружки) и 1010 °С (темные кружки) [57]. Параметрами режима НР являются общее давление газа 120 Торр и СВЧ-мощность — 3,8 кВт. При этом условии плотность СВЧ мощности составляет около 40 Вт/см³. В области $C_{me} < 1,0$ % с увеличением C_{me} скорость R_g^{HP} растёт медленно [57, 59]. Для сравнения на рис. 17 показано поведение скорости роста ГЭА-плёнок (100) R_g^{LP} (тёмные треугольники) в режиме LP [60, 61]. В последнем случае, при $C_{me} \leq 0,15$ поведение R_g^{LP}

пропорционально $\sqrt{C_{me}}$. Поскольку плотность атомарного водорода возрастает с увеличением СВЧ-мощности и плотности плазмы, влияние водородного травления на скорость R_g^{HP} может быть существенным в диапазоне низких концентраций C_{me} . Скорости роста R_g^{HP} при низких C_{me} (например, при 0,5 %) оказываются даже меньше, чем R_g^{LP} . Поэтому оптимальная C_{me} должна быть увеличена до больших значений, когда для осаждения алмаза создаётся более плотная плазма.

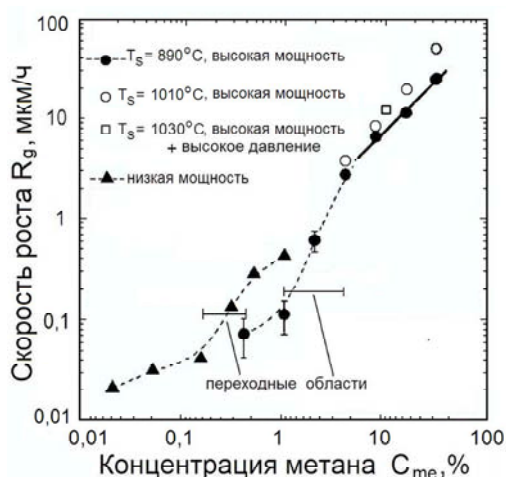


Рис. 17. Режимы скорости осаждения алмаза при низкой и высокой СВЧ-мощностях в зависимости от концентрации метана при фиксированных значениях температуры подложки. Скорость роста алмаза при высокой СВЧ-мощности пропорциональна концентрации метана (сплошная линия)

В среднем диапазоне значений C_{me} (1,0—4,0 %) R_g^{HP} увеличивается быстрее линейной пропорциональности с увеличением C_{me} [57, 59], что свидетельствует о том, что в этом диапазоне C_{me} изменился режим роста. Аналогичный переход виден также и у $R_g^{LP}(C_{me})$. Эти переходные диапазоны указаны на рис. 17 отрезками линий. Нижние границы C_{me} этих диапазонов — около 1,0 % для $R_g^{HP}(C_{me})$ и 0,1—0,2 % для $R_g^{LP}(C_{me})$. Быстрое увеличение R_g означает, что плотность углеводородных радикалов увеличивается с увеличением C_{me} . Темпы роста и скорости травления в области C_{me} ниже левых границ переходных режимов сопоставимы, что определяется соотношением плотности атомарного водорода и плотности углеводородных радикалов, а также температурой подложки. Общее давление газа и СВЧ-мощность в случае МРАСVD-НР в среднем в ~5 раз больше по сравнению с теми же параметрами МРАСVD-LP. Это означает, что плотность атомарного водорода,

в первом случае, пропорционально больше, чем во втором. Разница между граничными значениями C_{me} , указанными отрезками линий на рис. 17, должна быть увеличена пропорционально плотности плазмы, что может быть оценено отношением 5—10. Приблизительно линейное поведение зависимости $R_g^{HP}(C_{me})$ наблюдается в области $C_{me} \geq 4,0$ % [57, 59, 62]. В диапазоне высоких C_{me} скорость R_g^{HP} возрастает также с увеличением температуры подложки.

Температура подложки является важным параметром процесса регулирования скорости роста. Насыщение скорости роста наблюдается при температурах $T_s > 1000$ °C. При таких температурах в характере роста ГЭА происходят изменения, связанные с переходом доминирующей роли от реакций осаждения к диффузии радикалов, которые могут частично преобразовываться в графит. Качество кристаллического алмаза, выращенного при $T_s = 1100$ °C, на самом деле не лучше качества, полученного при $T_s = 1000$ °C. Температура подложки является важным параметром, который определяет скорость роста и качество кристаллов.

При гомоэпитаксиальном росте алмаза в режиме низкой мощности наблюдаемая линейная зависимость $R_g^{LP}(C_{me})$, как правило, лежит в узком диапазоне C_{me} , и при $C_{me} > 1$ %. R_g^{LP} переходит к насыщению. В противоположность этому, насыщения зависимости $R_g^{HP}(C_{me})$ при высокой мощности не происходит, что позволяет считать, что причина насыщения зависимости $R_g^{LP}(C_{me})$ связана с низкой плотностью СВЧ-мощности.

Таким образом, для высокоскоростного роста МРАСVD-алмаза предпочтительна высокая плотность поглощаемой СВЧ-энергии.

Найденные оптимальные условия МРАСVD дают высокое качество и высокие темпы роста благодаря пониманию влияния каждого параметра процесса на R_g в условиях высокой C_{me} . Наибольшая скорость роста, которая достигнута в режиме роста при высокой мощности, составила 50 мкм/ч при концентрации метана 32 % и при температуре подложки 1010 °C. Правда, период роста при этих условиях был ограничен 10 минутами из-за накопления значительного количества графита на кварцевом окне, через которое СВЧ-мощность поступала в реактор, что вызвало необходимость ограничения времени осаждения.

Представленное выше обсуждение показывает, что увеличение плотности плазмы при высокой концентрации метана и высокой температуре подложки способствует увеличению скорости осаждения алмаза. СВЧ-мощность и общее давление

газа также относятся к ключевым параметрам, контролирующим рост R_g без потери кристаллического качества. На рис. 17 их роль показана на двух примерах с разными значениями входной СВЧ-мощности и общего давления газа. Светлыми квадратами показана зависимость скорости роста в условиях высоких значений мощности $W = 4,7$ кВт и давления $P_g = 160$ мм рт.ст. при температуре подложки $T_S = 1030$ °С; плотность СВЧ-мощности в этом режиме — 50 Вт/см³. Второй режим для $W = 3,8$ кВт и $P_g = 120$ мм рт.ст. при $T_S = 1010$ °С, показан светлыми кружками, что соответствует плотности СВЧ-мощности ~ 40 Вт/см³. Сравнение роста в этих режимах показывает, что R_g^{HP} зависит в основном от T_S и C_{me} , т. е. рост идёт в режиме, контролируемом реакциями осаждения, как упоминалось выше.

С другой стороны, когда плотность потока СВЧ-энергии значительно увеличивается (от 75 Вт/см³ до 130 Вт/см³), в то время как другие параметры процесса сохраняются постоянными и T_S составляет всего 850 °С, а давление P_g увеличивают в 2—3 раза [59, 63], на поверхности наблюдается рост островкового типа, указывающего, что температура подложки ниже оптимального значения, при котором происходит боковой рост. Это снова указывает на то, что температура является наиболее важным параметром процесса на плоской поверхности, которую нужно оптимизировать, чтобы выращивать алмазные кристаллы с высоким качеством.

Механизм высоких скоростей роста при MPACVD высокой мощности СВЧ-плазмы можно представить следующим образом. Плотность активных центров на подложке зависит от температуры подложки. При более высокой температуре подложки плотность центров существенно выше. Из-за высокой концентрации метана в газовой фазе и его эффективного разложения высокой плотностью СВЧ-мощности, в плотной плазме создаются углеводородные радикалы и водород. Радикалы адсорбируются на активном участке подложки с высокой плотностью, и скорость роста алмазов увеличивается. Если снижать концентрацию метана, то усиливается отщепление адсорбированных углеводородных радикалов атомарным водородом, и темпы роста алмаза становятся меньше, чем в случае MPACVD низкой мощности.

Подводя итог сказанному, отметим, что скорости ГЭА-роста могут достигать десятков мкм/ч при высокой плотности СВЧ-мощности в объёме плазмы и высоком давлении, приближающемся к атмосферному. Объём плазмы при заданной СВЧ-мощности для этого стараются уменьшать, используя различные искусственные приёмы концентрации поля в объёмных MPACVD-реакторах,

исторически предназначавшихся для роста однородных ПКА-плёнок диаметром порядка двух и более дюймов. В этом отношении факельный СВЧ-разряд при атмосферном давлении может удовлетворять всем требованиям для наращивания НРНТ-кристаллов слоем ПКА-алмаза. Присутствие в факеле аргона, формирующего направленную струю факела, позволяет путём изменения его расхода по отношению к расходу метановодородной смеси управлять морфологией растущего алмазного слоя от монокристалла, ПКА до нано- и ультра-наноструктур.

Разница в росте ПКА и монокристаллических алмазных плёнок заключается только в разном направлении (в первом случае) и направленном росте (во втором). Рост монокристаллического алмаза идёт на краях ступеней, сформировавшихся на разориентированной поверхности кристалла под углом к его кристаллографической плоскости. Рост поликристаллической плёнки алмаза идёт по тем же законам, что и рост монокристалла с той лишь разницей, что соседние кристаллы участвуют в конкурентной борьбе за выживание и морфология ПКА на срезе слоя большой толщины имеет "столбчатый" вид.

Большие монокристаллические алмазные подложки, создаваемые методом MPACVD

Запрос электронной промышленности на большие монокристаллические алмазные подложки, во много раз превышающие типовые размеры НРНТ-монокристаллов, привел к разработке технологии MPACVD-соединения монокристаллических подложек между собой и даже их соединения с ПКА-пластинами. Этот опыт представляется важным не только для синтеза больших монокристаллов, он важен и для упрочнения PDC-инструментов осаждением ПКА-слоёв на алмазные резцы, ослабленные оставшимися пустотами после удаления кобальта. Здесь важным условием является зарастивание этих пустот.

Соединение монокристаллических пластин в виде мозаики в одну сплошную подложку стало поворотным этапом развития MPACVD-технологии, заложившей фундамент в производство подложек из монокристаллического алмаза для промышленного производства электронных микросхем. Японским учёным, вероятно, первым удалось вырастить монокристаллическую алмазную пластину [64, 65] размером в 1 кв. дюйм, составленную в виде мозаики из нескольких пластин монокристаллов с общей гладкой внешней поверхностью. В [66] предложено также сращивать мозаичные комбинации монокристаллов с ПКА-пластинами. Максимальные размеры мозаичных пластин в плане ограничены размерами плазмы в

МРАСVD-реакторах. Как правило, они могут иметь около 2-х дюймов в плане при толщине порядка 200—300 мкм. На держателе подложки размещают монокристаллы-затравки с небольшими зазорами для образования соединяющего шва, после чего CVD-методом ведут осаждение эпитаксиального слоя одновременно на всей поверхности мозаики, собранной на держателе. Монокристаллы служат затравкой, не требующей искусственных средств для нуклеации. Срастание монокристаллов-затравок происходит при боковом эпитаксиальном росте с образованием сплошного монокристаллического алмазного слоя.

Рост ГЭА-пластин высокой чистоты при миллиметровых толщинах оказывается весьма не простой задачей. Здесь значительные усилия направлены на контроль формы кристаллов и напряжений, а также на двойникование на боковых гранях.

Обзор [46] посвящен анализу проблем роста ГЭА-монокристаллов и получения из них мозаичных монокристаллических алмазных пластин. Когда проводится рост на гранях монокристаллов (100), он идет также и на боковых гранях исходных подложек алмаза. Например, если начальные размеры НРНТ подложки 3,5×3,5 мм, то конечные её размеры по окончании роста при толщине слоя 1,7 мм составляют уже более 6×6 мм. При этом из-за роста граней (110) и (113) на краях кристалла площадь верхней грани (100) может несколько уменьшаться из-за более медленного темпа её роста. Кроме того, боковые грани склонны к неэпитаксиальному двойникованию на дефектах. Это расширение внутренне ограничено несколькими десятками мкм.

Пример эпитаксиально выращенного CVD-кристалла показан на рис. 14. Для сбалансированного роста верхней и боковых сторон алмазного кристалла предлагаются разные способы его проведения. Сначала кристалл выращивается вертикально до нескольких миллиметров с высокой скоростью с добавлением азота. Боковые грани, подвергают лазерной обрезке, полировке и снова подвергают действию CVD для увеличения кристалла до размеров 10×10 мм. Однако электронное качество кристалла в результате снижается из-за внедрения азота и двойникования. Усложнение и трудоёмкость процедур обработки, в итоге, занимает много времени и делает этот метод малоприменимым для практики. Поэтому мозаичная сборка пластин и их сращивание МРАСVD-методом [66, 67] получили всеобщее признание. Однако этот метод требует очень строгой подготовки и согласования отдельных монокристаллов в сборке кристаллов с разной степенью разориентации углов, причем с разницей по высоте, иначе в зазорах ме-

жду соседними субстратами в конечной сборке будут возникать напряжения, приводящие к растрескиванию или двойникованию. Переходы через границы между подложками даже в успешно полученном сплошном CVD-слое могут иметь дефекты и напряжения. Наблюдались, правда, и качественные соединения без каких-либо видимых дефектов.

Однако для получения мозаичного монокристалла из одинаковых составных монокристаллических подложек со всеми особенностями их структуры, включая, например, угол и направление разориентации, был использован метод послойного деления (клонирования) одной материнской монокристаллической НРНТ-подложки [64, 65] на, так называемые, затравочные слои идентичной ориентации монокристаллов (100). В основу деления монокристалла алмаза на слои положен эффект локального вспучивания, который вызывается накоплением водорода в процессе имплантации протонов высокой энергии (до 3 МэВ) в монокристалл на определенную глубину под поверхность (100) (например, — 1,85 мкм при энергии 350 кэВ) [68]. При последующем отжиге при температуре ~1700 К протоны нейтрализуются электронами и превращаются в атомы водорода, которые в процессе диффузии скапливаются в виде газовых пузырьков в графитизированном слое после первого отжига. Давление газа в пузырьках при нагревании возрастает и приводит к вспучиванию с образованием сплошной трещины над пузырьками и, наконец, — к отделению верхнего слоя монокристалла алмаза. Отслоение проходит по нижней границе проникновения протонов. Явление вспучивания и отслоения монокристаллов относится к числу известных [69], оно наблюдалось ранее на монокристаллах кремния, имплантированных протонами при аналогичных условиях, и сейчас используется в производстве кремниевых электронных приборов.

Получение "толстых" кристаллов для клонирования с высокой скоростью роста алмаза в несколько десятков мкм/ч без добавления азота оказалось возможным благодаря совместному увеличению плотности мощности и содержания углерода, как показано выше. Однако быстрота роста значительно ограничивает получение кристаллов с хорошей морфологией по всей поверхности роста. Продолжительность роста ограничена из-за двойникования по краям и в углах кристалла. Для получения мозаичных кристаллов толщиной ~1 мм и более с хорошим качеством требуется целый комплекс мер по улучшению морфологии связи между соседними кристаллами. Наиболее распространенные точечные дефекты в CVD-алмазе хорошо изучены. Они, как правило, связаны с водородом, азотом, кремнием и наличием

вакансий. Для улучшения качества соединения ГЭА-сборок концентрацию дефектов необходимо уменьшать.

О возможности упрочнении PDC-резцов ПКА-слоем в СВЧ-реакторе ARDIS-100 и плазме СВЧ-факела

МРACVD-наращивание алмазного слоя на PDC-пластины после поверхностного выщелачивания кобальта во многом оказывается подобным росту ПКА-плёнки на независимых центрах нуклеации, которыми в данном случае становятся алмазные кристаллиты на поверхности PDC-пластин. Боковой рост алмазных кристаллитов должен способствовать зарастанию освобождённых от кобальта пустот и узких промежутков в PDC-пластинах кристаллами с различной ориентацией, которые могут создавать некритичные дополнительные напряжения. Однако воздействие температуры в процессе осаждения ПКА на уровне $\sim 950^\circ\text{C}$ способно вызвать большие напряжения в интерфейсе между PDC-пластиной и WC(Co)-подложкой из-за разницы в КТР, что может нарушить связь между этими слоями. Длительный нагрев может также привести к диффузии кобальта из глубины PDC-слоя на поверхность и повлиять на прочность связи между алмазными PDC- и ПКА-слоями. Сохранение адгезии между PDC-пластиной и WC(Co)-подложкой, а также связь между алмазными слоями являются ключевыми вопросами при упрочнении PDC-инструментов осаждением алмазного ПКА-слоя. Критическими параметрами при проведении этой процедуры являются температура резца и длительность проведения процесса осаждения, которые желательно снижать.

Замена кобальта в качестве цементирующего компонента PDC на кремний способна решить задачу соединения разнородных алмазных слоёв без применения выщелачивания связки, так как присутствие свободного кремния или его карбида на границе слоёв не мешает получению хорошей адгезии между слоями. Однако вследствие того, что в PDC нет цементирующего Co, появляется новая проблема соединения самой PDC-таблетки с твердосплавной подложкой. Наконец, для получения износостойкого и ударопрочного ПКА-слоя на поверхности PDC-резцов необходимо оптимизировать химический состав алмазного слоя внесением легирующих присадок.

В качестве примера рассмотрим возможность упрочнения инструментов ПКА-слоем в МРACVD-установках, разработанных в ИОФ РАН — ЦФП

ИОФ РАН, а именно, в СВЧ-реакторе ARDIS-100 и в плазме СВЧ-факела.

Реактор ARDIS-100, как и большинство реакторов подобного типа, предназначен для осаждения ПКА-покрытий на плоские поверхности. Это определяется структурой электромагнитного поля в фокальной области в центре камеры, где находится держатель плоской подложки. PDC-резцы на цилиндрической подложке из WC(Co) — это объёмные проводящие тела, которые могут сильно изменить СВЧ-поле в своём окружении, если их просто поставить вблизи центра платформы и тем самым вызвать отражение сходящейся к центру радиальной электромагнитной моды, нарушив, в конечном итоге, согласование СВЧ-генератора с плазмой. Осаждённые ПКА-слои на резцах в этом случае будут неоднородными. Чтобы избежать этой неприятности, резцы следует поместить в держатель подложки, встроенный в платформу так, чтобы поверхность PDC-резцов лежала в плоскости платформы. Поскольку типичные диаметры резцов (14—20 мм) малы в сравнении с диаметром плазменного облака в фокальной области камеры, это позволяет одновременно разместить в центре реактора до 7 таких резцов, расположив их «ромашкой». Одна из конструкций платформы реактора ARDIS-100 имеет в центре толстый держатель подложки (рис. 18), в котором можно вертикально располагать тела высотой до 40 мм и более. В держателе подложки высверливаются углубления под резцы так, чтобы они были почти вровень с поверхностью платформы, как показано на рисунке. Нижний торец толстого держателя подложки принудительно охлаждается водой во избежание перегрева.

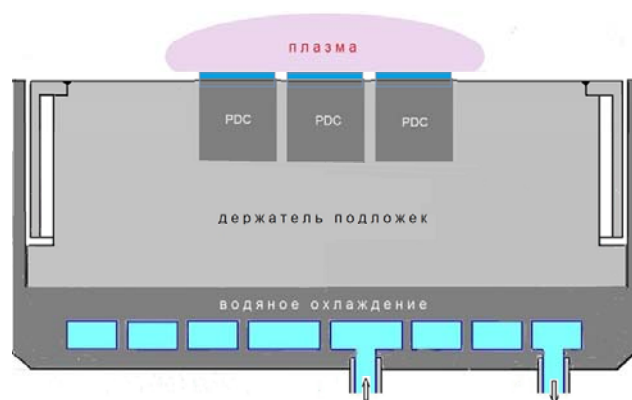


Рис. 18. Толстый держатель подложек в реакторе ARDIS-100

Факельный СВЧ-разряд также можно эффективно использовать для осаждения ПКА-слоев на PDC-резцы и на монокристаллические подложки, в особенности, в случае сращивания алмазных подложек между собой. Плазменный факел отли-

чается от разряда в объемном реакторе ARDIS-100 направленным переносом радикалов в плазме вместе с потоком реактивных газов и высокой скоростью роста алмазного слоя (до ~ 40 мкм/ч). Узкий (диаметром ~ 2 мм) поток газа и плазмы, направленный на место образования шва между сращиваемыми алмазными элементами, способен обеспечить необходимые условия для доставки прекурсоров роста алмаза вглубь шва и способствовать его быстрому формированию. Для выравнивания температуры по объёму соединяемых частей может потребоваться дополнительный подогрев сторонними источниками тепла. Факельный разряд привлекает тем, что в качестве СВЧ-источника используется серийный магнетрон ($F = 2,45$ ГГц, мощностью < 1 кВт) [26—28]. Контракция плазменного факела, формируемого струей аргона, истекающего из сопла коаксиального плазмотрона в метано-водородную среду при атмосферном давлении, создаёт максимальную плотность поглощаемой в плазме СВЧ-мощности, достигающую значений $\sim 10^4$ Вт/см³, что в сочетании с атмосферным давлением даёт скорость роста алмаза, на порядок превышающую скорость роста в мощных 5 кВт-установках с объемным реактором в разреженной газовой атмосфере (при давлении ≤ 100 Торр).

При стационарном горении факела площадь осаждаемого ПКА-слоя на поверхности подложки ~ 1 см², что соизмеримо с размером поверхности PDC-резцов. Благодаря высокой концентрации плотности СВЧ-мощности в плазме и высоким скоростям роста алмаза, СВЧ-факельный плазмотрон может быть успешно использован для наращивания массы НРНТ-монокристаллов [28]. Применяя механические средства сканирования поверхности подложки факелом, а также дополнительный подогрев сторонним источником тепла, осаждаемая поверхность может быть увеличена при пропорциональном снижении скорости роста ПКА-слоя.

Метод быстрого осаждения ПКА на малоразмерные подложки из плазмы СВЧ-факела при атмосферном давлении имеет инновационный потенциал. На основе использования серийных СВЧ-генераторов (магнетронов), выпускаемых для бытовых СВЧ-печей, а также отказа от использования специальных реакторов сложной геометрии и систем их вакуумирования можно создавать компактные установки с плазменным факелом, например, для увеличения объёма НРНТ-монокристаллов и производства малоразмерных алмазных инструментов и материалов. Вопреки необходимости выполнения требований строгого соблюдения граничных условий, как это имеет место в

резонаторах МРАСVD-установок, факельный метод позволяет осуществлять ПКА-покрытие объектов произвольной формы и размеров благодаря применению устройств сканирования объектов над факелом по разработанной программе в сочетании с поддержанием их температуры дополнительными источниками тепла.

Заключение

В обзоре рассмотрены основные вопросы производства НРНТ-алмазных инструментов и покрытий инструментов, создаваемых с помощью CVD-методов осаждения алмаза из газовой фазы с участием плазмы, среди которых ведущее место принадлежит МРАСVD-методу. Показано, что для повышения температурной стойкости PDC-резцов буровых фрез обычно применяют предварительное выщелачивание цементирующей кобальтовой связки, что механически ослабляет резцы. В связи с этим актуальным становится упрочнение PDC-резцов осаждением ПКА-слоя после удаления кобальта.

В обзоре нашли отражение поисковые работы по созданию PDC с цементирующей матрицей из других материалов вместо кобальта, т. е. с меньшей разницей в КТР с алмазом, на которые можно осаждают ПКА, не опасаясь растрескивания и отслаивания PDC от твердосплавной подложки.

Рассмотрена технология производства PDC-резцов, режимы эксплуатации резцов и способы испытания их производственной жизнеспособности. Дан краткий обзор CVD-методов осаждения ПКА-покрытий на различные инородные подложки, обсуждены условия нуклеации и роста алмаза на начальной стадии до образования сплошной ПКА-плёнки, а также способы подготовки поверхности неалмазных подложек для усиления нуклеации алмаза.

Показаны возможности алмазного упрочнения других элементов буровых комплексов, в частности, осевых подшипников скольжения, а также упрочнения металлообрабатывающих инструментов нанесением ПКА-слоя с применением защиты ПКА-покрытия от деструктивного влияния кобальта предварительным нанесением на поверхность твердосплавных инструментов буферного слоя.

Физико-химические процессы и режимы синтеза алмаза рассмотрены на примере МРАСVD гомоэпитаксиального роста НРНТ-монокристаллов.

Дано краткое описание современных методов получения больших монокристаллических алмазных подложек с участием МРАСVD-метода.

Рассмотрена возможность упрочнения инструментов ПКА-слоем в МРАСVD-установках, разработанных в ИОФ РАН — ЦФП ИОФ РАН, а именно, в СВЧ-реакторе ARDIS-100 и плазме СВЧ-факела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wentorf R. H., Devries R. C., Bundy F. P. // Science. 1980. V. 208 (4446). P. 873.
2. Polini R., Barletta M., Rubino G., et al. // Advances in Materials Science and Engineering, 2012. V. 2012. P. 151629.
3. Бессон А., Берр Б., Диллард и др. Нефтегазовое обозрение. — Шлюмберже, весна 2002. С. 4—31.
4. Zhan G., Patin A., Pillai R., et al. / IADC/SPE drilling conference, IADC. Global leadership. Global challenges, 2014, Castagna, FEI.
5. Ortega A., Glowka D. A. // J. Soc. of Petr. Engineers. AIME V. SPE. P. 11061 (Annual techn. conf. and exh., New Orleans, LA USA, 26 Sept. 1982).
6. Пятницкий А. // www.smith.com
7. Bellin F., Dourfay A., King W., et al. // World Oil, 2010. No. 10. P. 53.
8. Sumiya H., Irfune T. // SEI Technical Review. 2008. No. 66. P. 85.
9. Wang Y., Wang K., Tan N., et al. // High Pressure Research: An International Journal. 2011. V. 31. No. 3. P. 419.
10. Westraadt J., Dubrovinskaya N., Neethling J. H., et al. // Diamond and Related Materials. 2007. V. 16. No. 11. P. 1929.
11. Boland J. N., Li X. S. // Materials. 2010. No. 3. P. 1390.
12. Clark I. E., Shafto G. R. Core drilling with SINDAX3 PCD in Industrial Review, 1987, April.
13. Yahiaoui M., Gerbaud L., Paris J-Y., et al. // Wear. 2012. V. 298–299. P. 32.
14. Konovalov V. V. Patent USA 20140060937. Publication date: 2014.03.06. <http://www.faqs.org/patents/app/20140060937#ixzz3XnO2sM2r>
15. Westraadt J., Sigalas J., Neethling J. H. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. V. 48. P. 286.
16. Liu H., Dandy D. S. Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stage. — Elsevier, 1996.
17. Suryanarayana C., Moore J. J., Radtke R. R. // Advanced materials & processes, March 2001.
18. Sexton T. N., Cooley C. H. // Wear. 2009. V. 267. P. 1041.
- 19a. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. // Успехи химии. 1970. № 39. С. 1161.
20. Sevilano E. Microwave Plasma Deposition of Diamond. Book: Low Pressure Synthetic Diamond. — Springer Series in Materials Processing. 1998. P. 11—39. www.cvd-diamond.ru/ / www.optosystems.ru/eng/cvd.php
21. Bauer C. E., Inspector, A. and Oles E. J. // Sadhana© Printed in India. V. 28. Part 5. October 2003. P. 933.
22. Конов В. И., Ральченко В. Г., Сергейчев К. Ф. и др. СВЧ плазменный реактор. Патент РФ № 2299929. Заявл. 11 августа 2005 г.
23. The ellipsoidal microwave plasma reactor // www.diamondmaterials.com/.../mw_plasma_re
24. Silva F., Hassouni K., Bonnin X., et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 36402-1.
25. Вухарев А. Л., Горбачев А. М., Радищев Д. Б. и др. // Известия ВУЗов. Радиофизика. 2014. Т. 57. № 12.
26. Sergeichev K. F., Lukina N. A., Bolshakov A. P., et al. // Plasma Physics Reports. 2010. V. 36. No. 13. P. 1272.
27. Сергейчев К. Ф., Душик В. В., Иванов В. А. и др. // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. № 5. С. 453.
28. Sergeichev K. F., Lukina N. A. // Plasma Physics Reports. 2011. V. 37. No. 13. P. 1225.
29. Haubner R., Lux B. // Diam. Relat. Mater. 1993. V. 2. No. 9. P. 1277.
30. Robertson J. // Material Science and Engineering. 2002. V. R37. P. 129.
31. Aisenberg S., Chabot R. J. // Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 2953.
32. Liu H., Dandy D. S. // Diamond Relat. Mater. 1995. V. 4. P. 1173.
33. Singh J. // J. of Materials Science. 1994. V. 29. P. 2761.
34. Halpern J. M., Martin H. B. // Diam. Relat. Mater. 2014. V. 42. P. 33.
35. Вуль А. Я., Голубев В. Г., Грудинкин С. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. С. 77.
36. Ito T. US Patent 4990403, 1991. <http://www.freepatentsonline.com/4990403.html>.
37. Kuo C. T., Yen T. Y., Huang T. H. // J. Mater. Res. 1990. V. 5. P. 2515.
38. Lux B., Haubner R. // Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 1989. V. 8. P. 158.
39. McCune R. C., Chase R. E., Drawl W. R. // Surf. Coat. Technol. 1989. V. 30/40. P. 223.
40. Zhu W., Yang P. C., Glass J. T. et al. // J. Materials Research, 1995. V. 10. P. 1455.
41. Park B. S., Baik Y. J., Lee K. R., et al. // Diamond Relat. Mater. 1993. V. 2. P. 910.
42. Nesladek M., Spinnewyn J., Asinari C., et al. // Diamond Relat. Mater. 1994. V. 3. P. 98.
43. Soderberg S., Gerendas A. and Sjustrand M. // Vacuum. 1990. V. 41. P. 1317.
44. Азарова Е. В., Левашов Е. А., Ральченко В. Г. и др. // Металлург. 2010. № 8. С. 50.
45. Tokuyuki Teraji. Chemical Vapor Deposition of Homoepitaxial Diamond Film in Physics and Applications of CVD Diamond. — Wiley-VCH, Verlag GmbH&Co.
46. Tallaire A., Achard J., Silva F., et al. // Comptes Rendus Physique. 2013. V. 14. P. 169.
47. Muchnikov A. B., Vikharev A. L., Gorbachev A. M., et al. // Diamond Relat. Materials. 2010. V. 19. P. 432.
48. Vohra Y. K. University of Alabama at Birmingham (UAB) Birmingham, AL 35294-1170, USA.
49. Davies N., Khan R., Martineau P., et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2011. V. 281. P. 012026.
50. Buttler, J. E. and Godwin D. G. Properties, Growth and Applications of Diamond. — Inspec. IEE, London, 2001.
51. Sevilano E. Low Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications-Springer-Verlag, Heidelberg, 1998.
52. Tsuno T., Imai T., Nishibayashi Y., et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 1991. V. 30. P. 1063.
53. Tsuno T., Shiomi, H., Kumazawa Y., et al. // Japanese Journal of Applied Physics. 1996. V. 35. No. 9a. P. 4724.
54. Yamamoto M., Teraji T. and Ito T. // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 285. P. 130.
55. Moustakas T. D. Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology. — John Wiley & Sons, NY. 1994.
56. Teraji T., Mitani S., Wang C.L., et al. // Journal of Crystal Growth. 2002. V. 235. P. 287.
57. Teraji T. and Ito T. // Journal of Crystal Growth. 2004. V. 271. P. 409.
58. Zhang J. Y., Wang P. F., Ding S. J., et al. // Thin Solid Films. 2000. V. 368. P. 266.
59. Achard J., Tallaire A., Sussmann R., et al. // Journal of Crystal Growth. 2005. V. 284. P. 396.
60. Takeuchi D., Watanabe H., Yamanaka S., et al. // Physica Status Solidi (a). 1999. V. 174. P. 101.
61. Watanabe H., Takeuchi D., Yamanaka S., et al. // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. P. 1272.
62. Sternschulte H., Bauer T., Schreck M., et al. // Diamond and Relat. Materials. 2006. V. 15. P. 542.
63. Tallaire A., Achard J., Silva F., et al. // Physica Status Solidi (a). 2005. V. 202. P. 2059.
64. Mokuno Y., Chayahara A., Yamada H. // Diamond and Relat. Materials. 2008. V. 17. P. 415.
65. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 102.
66. Muchnikov A. B., Vikharev A. L., Radishev D. B., et al. // Materials Letters. 2015. V. 139. P. 1.

67. Asmussen J., Grotjohn T. A., Schuelke T., et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 031502.

68. Gippius A. A., Khmelnsky R. A., Dravin V. A., et al. // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. P. 538.

69. Pezzagna S. and Meijer J. High-Resolution Ion Implantation from keV to MeV. Book: Ion Implantation. — Rijeka, Croatia. 2012.

Diamond CVD coatings of cutting tools (review)

K. F. Sergeichev

Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: k-sergeichev@yandex.ru

Received June 24, 2015

Increasing requirements for the cutting tools being used in the different fields of activity from the processing of solid materials down to surgery in respect of hardness, chemical inertness and resistance to wear stimulates evolution of the existing tools technology to approach their parameters near to diamond characteristics. Problem of resilience tools more relevant today in the oil and gas industry, where rotational rock-drilling bits are used. The bits are equipped with the polycrystalline diamond cutters (PDC) that have been sintered at extremely high pressures and temperatures. The review discusses the features of PDC production, their characteristics and limitations of the application. Resistance to wear of PDC cutters cemented with cobalt is limited by the maximum temperature — 700 °C because of the high difference of coefficients of thermal expansion of diamond abrasive and cobalt binder, as well as of diamond graphitization by cobalt.

The paper is dedicated for engineers related to the processing of hard and abrasive materials. Its content combines the information which was gathered among russian and abroad reviews of the PDC production technology, CVD deposition of polycrystalline diamond films, the formation and growth of carbon (diamond) films on non-diamond substrates, processing and methods for preparing the surface for a heterogeneous CVD deposition of diamond. Physical and chemical conditions MPACVD diamond synthesis are shown by the example of homoepitaxial growth of single crystals, considering that each crystal in the continuous polycrystalline diamond film grows like a single crystal in the desired orientation. Finally, most significant achievement of MPACVD technology designed to increase the area of the monocrystalline diamond substrates for use in electronics was jointing of substrates grown from HPHT monocrystalline diamond seeds. Finally, we discuss the possibility of using a microwave reactor Ardis 100 and microwave torch for CVD synthesis of diamond coatings.

PACS: 81.05.Uw, 03.67.-a, 87.64k, 81.05.Cy

Keywords: superhard materials, CVD, chemical vapor deposition, plasma, microwave, discharge, torch, hydrogen, hydrocarbon, methane, polycrystalline diamond cutter, a single crystal, graphite, tungsten carbide, cemented, cobalt, hardness, wear resistance, etching, temperature, rate of deposition, coating.

REFERENCES

1. R. H. Wentorf, R. C. Devries, and F. P. Bundy, Science **208**, 873 (1980).
2. R. Polini, M. Barletta, G. Rubino, et al., Advances in Materials Science and Engineering **2012**, 151629 (2012).
3. A. Besson, B. Berr, Dillard et al., Oil and Gas Review (Shlumberge, 2002), P. 4—31.
4. G. Zhan, A. Patin, R. Pillai, et al., in Proc. IADC/SPE Drilling Conference, IADC. Global leadership. Global challenges, (2014, Castagna, FEI).
5. A. Ortega and D. A. Glowka, J. Soc. of Petr. Engineers. AIME V. SPE. P. 11061 (Annual techn. conf. and exh., New Orleans, LA USA, 26 Sept. 1982).
6. A. Pyatnitsky, <http://www.smith.com>
7. F. Bellin, A. Dourfaye, W. King, et al., World Oil, No. 10, 53 (2010).
8. H. Sumiya and T. Irfune, SEI Technical Review, No. 66, 85 (2008).
9. Y. Wang, K. Wang, N. Tan, et al., High Pressure Research: An International Journal. **31**, 419 (2011).
10. J. Westraadt, N. Dubrovinskaya, J. H. Neethling, et al., Diamond and Related Materials **16**, 1929 (2007).
11. J. N. Boland and X. S. Li, Materials, No. 3, 1390 (2010).
12. I. E. Clark and G. R. Shafto, Core Drilling with SINDAX3 PCD in Industrial Review, (1987, April).
13. M. Yahiaoui, L. Gerbaud, J-Y. Paris, et al., Wear **298–299**, 32 (2012).

14. V. V. Konovalov, Patent USA 20140060937. Publication date: 2014.03.06. <http://www.faqs.org/patents/app/20140060937#ixzz3XnO2sM2r>
15. J. Westraadt, J. Sigalas, and J. H. Neethling, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **48**, 286 (2015).
16. H. Liu and D. S. Dandy, *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stage*. — Elsevier, 1996.
17. C. Suryanarayana, J. J. Moore, and R. R. Radtke, *Advanced Materials & Processes* (March 2001).
18. T. N. Sexton and C. H. Cooley, *Wear*, **267**, 1041 (2009).
19. B. V. Deryagin and D. V. Fedoseev, *Chem. Usp.*, No. 39, 1161 (1970).
20. E. Sevilano, *Microwave Plasma Deposition of Diamond*. In *Book: Low Pressure Synthetic Diamond*. (Springer Series in Materials Processing. 1998. P. 11—39).
21. C. E. Bauer, A. Inspector, and E. J. Oles, *Sadhana*© Printed in India, **28**, 933 (2003).
22. V. I. Konov, V. G. Ral'chenko, K. F. Sergeichev, et al., RF Patent No. 2299929. August 2005.
23. *The ellipsoidal microwave plasma reactor* http://www.diamondmaterials.com/.../mw_plasma_re
24. F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 36402-1 (2009).
25. A. L. Vikharev, A. M. Gorbachev, D. B. Radishev, et al., *Izv. VUZov. Radiofizika* **57**, No. 12 (2014).
26. K. F. Sergeichev, N. A. Lukina, A. P. Bolshakov, et al., *Plasma Physics Reports*, **36**, 1272 (2010).
27. K. F. Sergeichev, V. V. Dushik, V. A. Ivanov, et al., *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **2**, 453 (2014).
28. K. F. Sergeichev and N. A. Lukina, *Plasma Physics Reports*, **37**, 1225 (2011).
29. R. Haubner and B. Lux, *Diam. Relat. Mater.* **2**, 1277 (1993).
30. J. Robertson, *Material Science and Engineering* **R37**, 129 (2002).
31. S. Aisenberg and R. J. Chabot, *Appl. Phys.* **42**, 2953 (1971).
32. H. Liu and D. S. Dandy, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 1173 (1995).
33. J. Singh, *J. of Materials Science* **29**, 2761 (1994).
34. J. M. Halpern and H. B. Martin, *Diam. Relat. Mater.* **42**, 33 (2014).
35. A. Ya. Vul', V. G. Golubev, S. A. Grudinkin, et al., *Tech. Phys. Lett.* **28**, 77 (2002).
36. T. Ito, US Patent 4990403, 1991. <http://www.freepatentsonline.com/4990403.html>.
37. C. T. Kuo, T. Y. Yen, and T. H. Huang, *J. Mater. Res.* **5**, 2515 (1990).
38. B. Lux and R. Haubner, *Int. J. Ref. Met. Hard Mater.* **8**, 158 (1989).
39. R. C. McCune, R. E. Chase, and W. R. Drawl, *Surf. Coat. Technol.* **30/40**, 223 (1989).
40. W. Zhu, P. C. Yang, J. T. Glass, et al., *J. Materials Research*, **10**, 1455 (1995).
41. B. S. Park., Y. J. Baik, K. R. Lee, et al., *Diamond Relat. Mater.* **2**, 910 (1993).
42. M. Nesladek., J. Spinnewyn, C. Asinari, et al., *Diamond Relat. Mater.* **3**, 98 (1994).
43. S. Soderberg, A. Gerendas, and M. Sjustrand, *Vacuum* **41**, 1317 (1990).
44. E. V. Azarova, E. A. Levashov, V. G. Ral'chenko, et al., *Metallurg.*, No. 8, 50 (2010).
45. Tokuyuki Teraji, *Chemical Vapor Deposition of Homoepitaxial Diamond Film in Physics and Applications of CVD Diamond*. (Wiley-VCH, Verlag GmbH&Co).
46. A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, et al., *Comptes Rendus Physique* **14**, 169 (2013).
47. A. B. Muchnikov, A. L. Vikharev, A. M. Gorbachev, et al., *Diamond Relat. Materials* **19**, 432 (2010).
48. Y. K. Vohra, University of Alabama at Birmingham (UAB) Birmingham, AL 35294-1170, USA.
49. N. Davies, R. Khan, P. Martineau, et al., *Journal of Physics: Conference Series*, **281**, 012026 (2011).
50. J. E. Buttler and D. G. Godwin, *Properties, Growth and Applications of Diamond*. (Inspec. IEE, London, 2001).
51. E. Sevilano, *Low Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1998).
52. T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, et al., *Japanese Journal of Applied Physics* **30**, 1063 (1991).
53. T. Tsuno, H. Shiomi, Y. Kumazawa, et al., *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, 4724 (1996).
54. M. Yamamoto, T. Teraji, and T. Ito, *Journal of Crystal Growth*, **285**, 130 (2005).
55. T. D. Moustakas, *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*. (John Wiley & Sons, NY, 1994).
56. T. Teraji, S. Mitani, C. L. Wang, et al., *Journal of Crystal Growth* **235**, 287 (2002).
57. T. Teraji and T. Ito, *Journal of Crystal Growth* **271**, 409 (2004).
58. J. Y. Zhang, P. F. Wang, S. J. Ding, et al., *Thin Solid Films* **368**, 266 (2000).
59. J. Achard, A. Tallaire, R. Sussmann, et al., *Journal of Crystal Growth* **284**, 396 (2005).
60. D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, et al., *Physica Status Solidi (a)* **174**, 101 (1999).
61. H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, et al., *Diamond and Related Materials* **8**, 1272 (1999).
62. H. Sternschulte, T. Bauer, M. Schreck, et al., *Diamond and Relat. Materials* **15**, 542 (2006).
63. A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, et al., *Physica Status Solidi (a)* **202**, 2059 (2005).
64. Y. Mokuno, A. Chayahara, and H. Yamada, *Diamond and Relat. Materials* **17**, 415 (2008).
65. H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 102 (2014).
66. A. B. Muchnikov, A. L. Vikharev, D. B. Radishev, et al., *Materials Letters* **139**, 1 (2015).
67. J. Asmussen, T. A. Grotjohn, T. Schuelke, et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 031502 (2008).
68. A. A. Gippius, R. A. Khmel'nitsky, V. A. Dravin, et al., *Diamond and Related Materials* **12**, 538 (2003).
69. S. Pezzagna and J. Meijer, *High-Resolution Ion Implantation from keV to MeV. Book: Ion Implantation*, (Rijeka, Croatia, 2012).