

На правах рукописи

СТЕПАНЕНКО ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ФОРМИРОВАНИЯ  
АДГЕЗИОННЫХ ПОДСЛОЕВ НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ ИНСТРУМЕНТЕ ДЛЯ  
ОСАЖДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Левашов Евгений Александрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Ножкина Алла Викторовна

доктор химических наук, профессор

Спицын Борис Владимирович

Ведущая организация

Физико-технический институт  
имени А.Ф.Иоффе РАН

Защита диссертации состоится «16» ноября 2011 в 14<sup>30</sup> в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Автореферат разослан «    » октября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Приоритетной задачей современного машиностроения является разработка ресурсосберегающих и экологически чистых технологий механической обработки материалов. Высокоскоростное резание без применения смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), в т.н. «сухих» условиях или с их минимальным количеством, позволяет избежать возникновения вредных аэрозолей, обычно образующихся при обработке, а также снизить издержки на такие операции как обезжиривание стружки и обработанных деталей, транспортировка, регенерация и утилизация СОЖ. В некоторых случаях затраты на СОЖ с учетом не прямых издержек, связанных с эффектами ее вредного влияния на окружающую среду и здоровье персонала, а также утилизацию, составляет до 30% общих производственных затрат.

Проводить резание труднообрабатываемых материалов в т.н. «сухих» условиях можно, применяя инструмент с износостойким покрытием, имеющим высокую теплопроводность и низкий коэффициент трения. Особую трудность представляет обработка высококремнистых силуминов, состоящих из хрупкого кремния в пластичной алюминиевой матрице. Применение поликристаллического алмазного инструмента (PCD) при обработке алюминиевых сплавов по сравнению с инструментами с износостойкими покрытиями (TiC, TiN и др.) увеличивает стойкость инструмента, скорость резания и позволяет проводить обработку без применения СОЖ. Основным недостатком поликристаллического алмазного инструмента является его высокая стоимость. Применение твердосплавного инструмента с алмазными покрытиями, полученными осаждением из газовой фазы (CVD), позволяет снизить затраты. Получение CVD - алмазного покрытия с высокой адгезией к твердому сплаву, в состав которого входит Co, является трудной задачей, поскольку металлы группы железа являются катализаторами перехода алмаз – графит.

С целью увеличения адгезии алмазного покрытия проводят предварительную подготовку поверхности твердого сплава. Перспективным способом подготовки поверхности твердого сплава является нанесение подслоя, который должен удовлетворять следующим требованиям: иметь высокое сродство к углероду; быть термически стабильным и сохранять геометрические размеры в условиях агрессивной атмосферы и высокой температуры, характерных для CVD-процесса осаждения алмаза (700 - 1000 °C); иметь высокую адгезию к подложке; являться эффективным диффузионным барьером - препятствовать диффузии кобальта из твердого сплава к зоне роста алмазного покрытия и углерода внутрь подложки при высоких температурах осаждения; нивелировать разницу температурных коэффициентов линейного расширения алмаза и твердого сплава.

Несмотря на большое количество работ в данной области, весьма актуальной задачей является разработка новых подслоев для осаждений CVD – алмазных покрытий на твердый сплав. Недостаточно изучено влияние структуры подслоев на адгезионную прочность CVD – алмазных покрытий. В литературе отсутствует информация о применении подслоев, полученных методом электроискрового легирования (ЭИЛ), позволяющего формировать адгезионно-прочные подслои на твердом сплаве.

В связи с вышеизложенным работа по созданию и практическому применению твердосплавного режущего инструмента с CVD-алмазным покрытием, имеющим высокую адгезию к основе за счет применения подслоев, является актуальной.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- проект № 2.1.2/2970 (№ 2.1.2/13893) по теме: «Исследование процесса импульсного электроискрового модифицирования металлических поверхностей при использовании наноструктурированных электродов» в рамках Аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (Рособразование) (2009- 2011);

- Государственный контракт № 02.513.11.3472 от 18.06.2009 по теме «Разработка нового поколения наноструктурированных материалов для упрочнения и восстановления поверхности с участием научных организаций Сербии» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы»;

- Проект МНТЦ 3616р «Разработка экологически чистого сухого процесса механической обработки» (2007-2010).

**Цель работы.** Создание адгезионно-прочных алмазных покрытий на твердосплавном режущем инструменте, предназначенном для обработки резанием труднообрабатываемых материалов без применения смазочно-охлаждающей жидкости.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение влияния природы и дисперсности алмазных зерен, нанесенных на кремний и являющихся центрами зародышеобразования, на структуру и свойства формируемых в процессе осаждения CVD-алмазных покрытий;
- изучение адгезионных свойств CVD - алмазных покрытий на твердом сплаве, осажденных на подслои, содержащие хром и полученные методами электроискрового легирования или ионно-плазменного (магнетронного) осаждения с различной структурой (однослойной, двухслойной, градиентной);

- исследование кинетики массопереноса при формировании подслоев на твердом сплаве в процессе электроискрового легирования с использованием электродных материалов, содержащих хром и алмаз. Изучение структуры, фазового состава и топографии поверхности электроискровых подслоев;
- проведение испытаний твердосплавного режущего инструмента с CVD - алмазными покрытиями, осажденными на разработанные подслои.

**Методы исследования.** Работа выполнена с применением современных методов исследования: рентгеноструктурного анализа; оптической и сканирующей электронной микроскопии; спектроскопии комбинационного рассеяния света и тлеющего разряда, оптической и контактной профилометрии. Для исследования адгезионных свойств подслоев, полученных методом ионно-плазменного (магнетронного) распыления, использовали скратч-тестирование. Для оценки адгезионной прочности сцепления CVD - алмазных покрытий проводили индентирование методом Роквелла по шкале С.

**Достоверность результатов диссертационной работы** подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, а также большим количеством экспериментальных образцов и применением статистических методов обработки данных.

#### **Научная новизна.**

1. Установлены закономерности влияния природы и дисперсности алмазных зерен, применяемых в качестве центров зародышеобразования, на свойства CVD - алмазного покрытия, выражающиеся в том, что на начальных стадиях роста алмазная пленка наследует структуру зародышей: применение в качестве центров зародышеобразования монокристаллических алмазных нанопорошков, полученных дроблением синтетического алмаза, обеспечивает рост более совершенных поликристаллических алмазных пленок с меньшим содержанием неалмазной фазы по сравнению с дезагрегированными детонационными наноалмазами.

2. Выявлена связь между структурой (однослойная, двухслойная, градиентная) ионно-плазменных (магнетронных) подслоев Cr-N на подложке из твердого сплава и адгезией CVD - алмазных покрытий к ним, проявляющаяся в том, что при переходе от однослойной структуры подслоя к градиентной наблюдается рост адгезии к твердому сплаву и повышение прочности сцепления CVD - алмазного покрытия с поверхностью подложки.

3. Обнаружено увеличение адгезионной прочности сцепления CVD-алмазных покрытий с твердым сплавом (более чем в 3 раза) при нанесении адгезионных подслоев методом электроискрового легирования с использованием электродов из хрома с 20%

алмазных порошков с размером частиц 0,2 или 1-2 мкм, чем при использовании ионно-плазменных (магнетронных) подслоев, что обусловлено присутствием в подслоях фаз  $\text{Cr}_{(1-x)}\text{W}_x$ ,  $\text{Cr}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{C}$ ,  $(\text{W},\text{Cr})_2\text{C}$  и предположительно алмаза или карбида хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

#### **Практическая ценность.**

1. Предложен метод приготовления суспензии монокристаллических алмазных порошков, полученных дроблением синтетического алмаза, с размером частиц 20 и 50 нм для их дезагрегирования и последующего равномерного нанесения на подложку путем обработки в ультразвуковом поле. Определены оптимальные условия дезагрегации порошков в изопропиловом спирте: концентрация 0,1%, время обработки 30 минут для порошков с размером 50 нм и 60 минут – с размером 20 нм.

2. Отработаны оптимальные режимы получения алмазосодержащих электродов на основе хрома для нанесения подслоев методом электроискрового легирования, необходимых для повышения адгезионной прочности сцепления CVD - алмазного покрытия с твердым сплавом: давление холодного прессования 400 МПа, температура спекания 700 °С при давлении  $10^{-3}$  Па, время 1 час, обеспечивающие достаточную прочность электродов и минимальную графитизацию алмазов при спекании.

3. Разработана технологическая инструкция ТИ (41-11301236-2011) на процесс производства твердосплавных неперетачиваемых пластин с CVD - алмазным покрытием.

4. На предприятии ООО НПО «Булат» (г. Королев, Московский обл.) проведены промышленные испытания по сухому точению алюминиевого сплава А390 (Al-16%Si) твердосплавными неперетачиваемыми пластинами марки ВК6 с CVD - алмазными покрытиями. Показано, что нанесение подслоев методом электроискрового легирования с применением алмазосодержащих электродов, приводит к 3-кратному увеличению стойкости режущих пластин по сравнению с инструментом с CVD – алмазным покрытием, получаемым промышленным методом, и достижению стойкости сопоставимой с поликристаллическим алмазным инструментом, применяемым в настоящее время.

#### **На защиту выносятся:**

- установленные закономерности влияния природы и дисперсности алмазных зерен, используемых в качестве центров зародышеобразования, на свойства осаждаемых CVD - алмазных покрытий;

- результаты исследований влияния структуры ионно-плазменного (магнетронного) подслоя Cr-N на адгезию CVD-алмазного покрытия к твердому сплаву;

- предложенный способ получения алмазосодержащих электродных материалов на основе хрома и особенности формирования подслоев методом электроискрового легирования с их использованием.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: VII международной Российско – Казахстанско - Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Россия, Волгоград, 2009); International workshop “Synthesis and Commercialization of Advanced Nanostructured Materials and Coatings”, (Россия, Москва, 10.2009); 7-й Всероссийской с международным участием школьно-семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых (Россия, Черноголовка 2009); 65-х днях науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции (Россия, Москва, 2010); II-ой международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» (Украина, Киев, 2010); Международной научно-технической конференции «Электроэрозионные и электрохимические технологии в производстве наукоемкой продукции», посвященной 100-летию со дня рождения академика Б.Р. Лазаренко (Россия, Москва, 2010); 21<sup>st</sup> European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides. (Hungary, Budapest, 2010); Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering (Germany, Garmisch-Partenkirchen, 2010); 11<sup>th</sup> International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (Portugal, Guimarães, 2010); IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Россия, Москва, 2011); Международной объединенной конференции «Advanced Carbon Nanostructures» ACN'2011 (Россия, Санкт-Петербург, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Волгоград, 2011).

**Публикации.** Содержание диссертационной работы отражено в 14 публикациях, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК, 1 международный патент, 11 тезисов и статей в сборниках трудов конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников и 2 приложений. Работа изложена на 142 страницах машинописного текста, содержащего 12 таблиц, 59 рисунков, список использованных источников из 115 наименований и 6 страниц приложения.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основные способы нанесения алмазных покрытий. Подробно рассмотрен вопрос влияния предварительной обработки поверхности перед осаждением алмазного покрытия из газовой фазы (CVD) на кинетику и механизм процесса зародышеобразования алмаза. Показано, что критической стадией роста CVD - алмазного покрытия на неалмазной поверхности, определяющей свойства алмазного покрытия, в том числе и его адгезию, является зарождение алмазной фазы. Для увеличения скорости зарождения и роста алмазного покрытия на поверхность наносят алмазные частицы, при этом наилучшее сцепление может быть достигнуто при равномерном распределении алмазных частиц нанометрового размера с плотностью нуклеации до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Особенностью ультрадисперсных порошков является их склонность к образованию прочных агрегатов, поэтому их разделение на отдельные частицы и равномерное нанесение на поверхность является важной задачей. Одним из наиболее технологичных способов нанесения алмазных частиц на поверхность инструмента является его ультразвуковая обработка в алмазной суспензии.

Описаны наиболее распространенные методы предварительной обработки поверхности твердого сплава состава WC-Co, позволяющие повысить адгезию CVD-алмазного покрытия к инструменту. Показана перспективность нанесения промежуточного покрытия для увеличения прочности сцепления алмаза с материалом основы за счет создания диффузионного барьера для кобальта и углерода, уменьшения разницы в значениях температурных коэффициентов линейного расширения алмаза и подложки, а также увеличения числа центров зародышеобразования в процессе осаждения алмаза. Показано, что относительно низкая адгезия алмаза к промежуточным покрытиям, полученным традиционными методами осаждения из газовой фазы (PVD), обусловленная существенными различиями в температурных коэффициентах расширения и низкой прочностью подслоев из-за образующихся в них хрупких фаз в процессе осаждения алмаза, ограничивает срок службы режущего инструмента с CVD - алмазным покрытием.

В ранее выполненных в НУЦ СВС Харламовым Е.И. работах, посвященных получению CVD-алмазных покрытий на стальных и титановых подложках осаждением на подслои, полученные методом электроискрового легирования с применением алмазосодержащих шихтовых электродов в медной оболочке, показано удовлетворительное сцепление CVD-алмазных покрытий с подслоем. Среди большого количества работ по ЭИЛ, вопрос электроискрового легирования кобальтсодержащих твердых сплавов практически не рассматривался. Опыт нанесения подслоев из алмазосодержащих электродных материалов, полученных методом порошковой



металлургии, на твердый сплав для последующего осаждения алмаза в литературе не отражен. В результате анализа литературы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** дано описание исходных материалов, методик исследования и используемого оборудования.

В качестве исходных компонентов основы электродов для электроискрового легирования и мишеней для магнетронного распыления использовали порошок Сг марки ПХ-1С, средний размер частиц которого составляет 63 мкм.

В состав шихты для получения электродов, предназначенных для электроискрового легирования, вводили алмазные порошки различной природы и дисперсности (таблица 1): алмазные монокристаллические ограненные нанопорошки серии MD производства «Tomei Diamond Inc., Ltd» (Япония), полученные дроблением синтетического алмаза, ультрадисперсный алмаз (УДА), полученный методом детонационного синтеза (ФГУП НПО «Алтай», г. Бийск), и алмазный синтетический порошок (АСМ 2/1) с размером зерна от 1 до 2 мкм (ОАО "МПО по ВАИ", Томилино) или графит малозольный ГСМ-1 путем смешения в планетарной мельнице «Пульверизетте 5» (Fritsch GmbH, Германия). Электроды размером 3×6×42 мм<sup>3</sup> получали холодным прессованием и вакуумным спеканием в печи ВЭ-3-16. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 25281-82).

Таблица 1- Характеристики алмазных порошков

Марка алмаза	Средний размер зерна, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
УДА	3-5	261
MD20	20	223
MD50	52	89
MD100	110	55
MD200	205	23
АСМ 2/1	1000-2000	-

Для создания центров зародышеобразования алмаза перед осаждением CVD - алмазных покрытий на подложку наносили алмазные нанопорошки УДА, MD20 и MD50 (см. таблицу 1) путем ее обработки в алмазных суспензиях в ультразвуковом (УЗ) поле. Для нанесения нанопорошков УДА использовали готовую суспензию, а в случае нанопорошков MD20 и MD50 суспензии готовили самостоятельно в УЗ диспергаторе УЗДН-2Т с рабочей частотой 44 кГц или УЗ ванне ПСБ-5735-05 с рабочей частотой 35 кГц. В качестве основы алмазных суспензий применяли изопропиловый спирт, ацетон и дистиллированную воду. Критерием готовности суспензии являлось соответствие

кривых распределения размера частиц в суспензии данным о фракционном составе порошка, предоставляемым производителем. Анализ размера частиц в суспензии проводили на приборе Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyser (США).

Для осаждения на твердый сплав подслоев использовали методы ионно-плазменного (магнетронного) осаждения и электроискрового легирования (ЭИЛ). В качестве подложек использовали твердосплавные неперетачиваемые пластины марок ТТ7К12 (4% TiC-3% TaC-12% Co-WC) и ВК6 (WC-6% Co).

Ионно-плазменное (магнетронное) осаждение подслоев на твердосплавные образцы проводили на модернизированной установке «УВН-2М», распылением хромовой мишени в атмосфере аргона и азота. Процесс осаждения проводили при следующих условиях: напряжение смещения  $U_{bias} = 50$  В, температура подложки  $T = 300$  °С, ток магнетрона  $I = 1$  А, расстояние от мишени до подложки  $L = 130$  мм, время нанесения  $\tau = 2,5-3$  ч.

Нанесение подслоев электродными материалами на основе хрома проводили на универсальном стенде «Alier-Metal 2002», позволяющем управлять частотно-энергетическими параметрами процесса при частоте вибровозбудителя 600 Гц. Подслои наносили в атмосфере аргона, расход аргона составлял 0,8 л/мин, объем рабочей камеры – 0,25 л. Кинетику массопереноса изучали гравиметрическим методом на весах «KERN 770» с точностью  $10^{-4}$  г в течение 10 минут через каждую минуту легирования.

Процесс осаждения алмазных пленок методом CVD в СВЧ - плазме по технологии ЦЕНИ ИОФ РАН проводили на установке УПСА-100 в смесях метан-водород при следующих условиях: мощность СВЧ излучения 2,2-2,9 кВт, давление в камере 9,3 - 10,6 кПа, состав газовой смеси  $H_2/CH_4 = 96\%/4\%$ , расход газа 500 – 625 см<sup>3</sup>/мин, температура подложки 750-850°С, длительность процесса осаждения от 5 мин до 4 часов.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на автоматизированных дифрактометрах марки «ДРОН» с использованием монохроматизированных Cu-K $\alpha$  и Co-K $\alpha$  излучений. Применяли две схемы съемки образцов: симметричная и асимметричная ( $\alpha = 5^\circ$ ). Полученные спектры обрабатывались с помощью пакета программ, разработанных в МИСиС.

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов проводили на растровом электронном микроскопе «JSM-6700F» (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии «JED-2300F» (JEOL, Япония). Распределение элементов покрытий по глубине изучали оптическим эмиссионным спектрометром тлеющего разряда Profiler-2 (HORIBA Jobin Yvon, Франция).

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проводили на рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon HR 800. В качестве источника возбуждения использовали аргоновый лазер с длиной волны 488 нм.

Определение адгезионной прочности подслоев, полученных методом ионно-плазменного (магнетронного) осаждения, проводили методом измерительного царапания (скратч-тестирования) на приборе REVETEST (CSM Instruments, Швейцария).

Измерение шероховатости поверхности покрытий проводили на оптическом профилометре «WYKO NT1100» (Veeco, США) и с помощью контактного профилографа-профилометра АБРИС-ПМ7 («Абрис», Россия).

Адгезию CVD - алмазных покрытий к подслоям оценивали методом отрыва на испытательной машине Schenck-100 с автоматическим сопровождением результатов и методом Роквелла на твердомере TP5006 при нагрузке на алмазный конус 1471 Н (шкала С).

**В третьей главе** представлены результаты исследования природы и дисперсности алмазных зерен, являющихся центрами зародышеобразования, на структуру и свойства CVD-алмазных покрытий.

Адгезия CVD - алмазных покрытий к подложке в значительной степени зависит от процессов зарождения алмазной фазы, т.е. чем выше скорость зародышеобразования, тем формируется более плотная структура покрытия. Наибольшая плотность зародышей может быть достигнута при использовании в качестве центров зародышеобразования алмазных нанопорошков. В работе использовали три вида алмазных нанопорошков (УДА, MD20 и MD50), отличающихся способом производства и дисперсностью (см. таблицу 1).

Для получения качественного CVD - алмазного покрытия необходимо обеспечить равномерное распределение по поверхности подложки отдельных алмазных частиц, являющихся центрами зародышеобразования при осаждении покрытия. В процессе хранения порошков происходит образование агрегатов, поэтому перед нанесением на подложку, алмазные порошки MD20 и MD50 (см. таблицу 1) подвергали дезагрегации в ультразвуковом поле, на эффективность этого процесса влияет концентрация алмаза, тип растворителя и продолжительности ультразвуковой обработки.

Концентрацию алмаза в суспензиях варьировали в пределах от 0,05 до 1,25 %, продолжительность обработки - от 5 до 60 мин. Сопоставление эффективности разбивания первичных агрегатов, скоростей седиментации и испарения растворителя с подложки показало, что изопропиловый спирт имеет преимущество перед дистиллированной водой и ацетоном.

С увеличением концентрации алмаза в суспензии с 0,05 % до 1,25 % эффективность дезагрегации ультрадисперсных частиц при ультразвуковой обработке снижается, а время, требуемое для получения суспензии наноалмаза, увеличивается. Оптимальной концентрацией алмазного порошка серии MD20 в суспензии на основе спирта является 0,1%. Для разделения агрегатов алмазного порошка MD20 в изопропиловом спирте с концентрацией 0,1 % необходима 60-минутная обработка в ультразвуковом поле частотой 44 кГц (рисунок 1,а), а для MD50 – достаточно и 30 минут (рисунок 1,б).

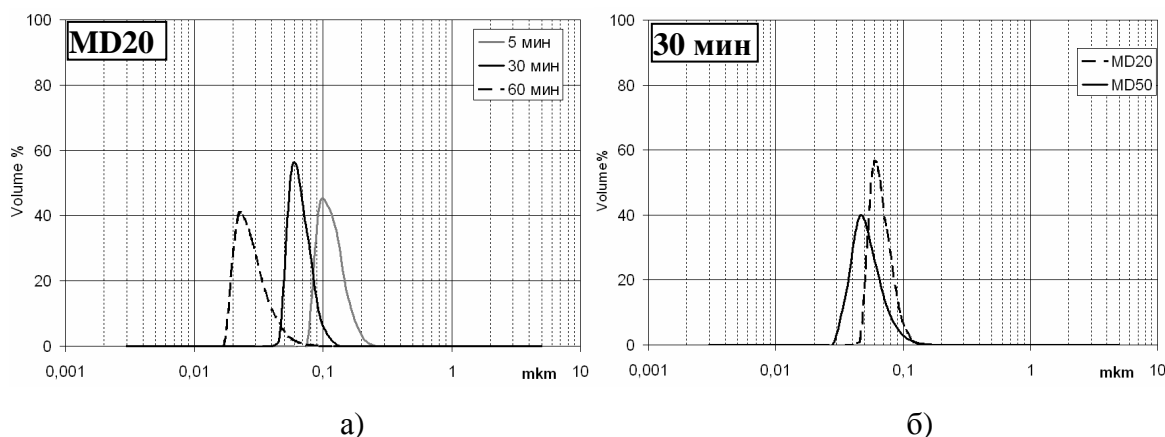


Рисунок 1 – Зависимость размера агрегатов MD20 от времени УЗ обработки (а) и размер агрегатов MD20 и MD50 после 30 мин обработки (б) в изопропиловом спирте.

Концентрация алмазного порошка 0,1%.

Исследование влияния природы и дисперсности алмазных зерен, являющихся центрами зародышеобразования при процессе осаждения CVD – алмазных покрытий, проводили на модельной подложке полированного монокристаллического кремния (100), что позволило исключить влияние шероховатости поверхности и кобальта, входящего в состав твердого сплава, являющегося катализатором образования графита, на механизм роста. Для стимуляции роста алмазной пленки на поверхность кремния наносили алмазные нанопорошки путем его обработки в ультразвуковом поле в предварительно подготовленных суспензиях алмазных порошков MD20 и MD50. Разбить прочные агрегаты наноалмазов, получающиеся при детонационном синтезе, является сложной задачей, поэтому для нанесения порошков УДА использовали готовую суспензию. После испарения растворителя на подложке оставались равномерно распределенные алмазные частицы.

Исследование структуры CVD – алмазных пленок методом сканирующей микроскопии (SEM), показало (рисунок 2), что наибольшая плотность зародышей наблюдается у образцов (рисунок 2,а,г), обработанных в суспензии дезагрегированного

детонационного наноалмаза (УДА). Вне зависимости от дисперсности алмазных нанопорошков увеличение времени осаждения CVD – алмазных пленок приводит к росту кристаллитов от 20-70 нм (5 минут) до 30-150 нм (10 минут), происходящему, как за счет разрастания единичного алмазного зерна, так и в результате коалесценции нескольких зерен.

Отмечено, что CVD - алмазная пленка, выращенная на подложке с нанесенными дезагрегированными детонационными наноалмазами (УДА), характеризуется наличием пор и пустот (рисунок 2,г), что может быть связано как с неполным сращиванием нескольких кристаллитов, так и образованием пустот на месте неалмазной фазы углерода, вытравливаемой атомарным водородом. Кристаллиты CVD - алмазной пленки, выращенной на подложке с нанесенными частицами УДА, имеют дефектную структуру, в то время как CVD - алмазные пленки, осажденные на подложки с нанесенными частицами MD20 и MD50, состоят из гладких ограненных кристаллитов с преимущественным направлением роста [100] (рисунок 2, б,в,д,е).

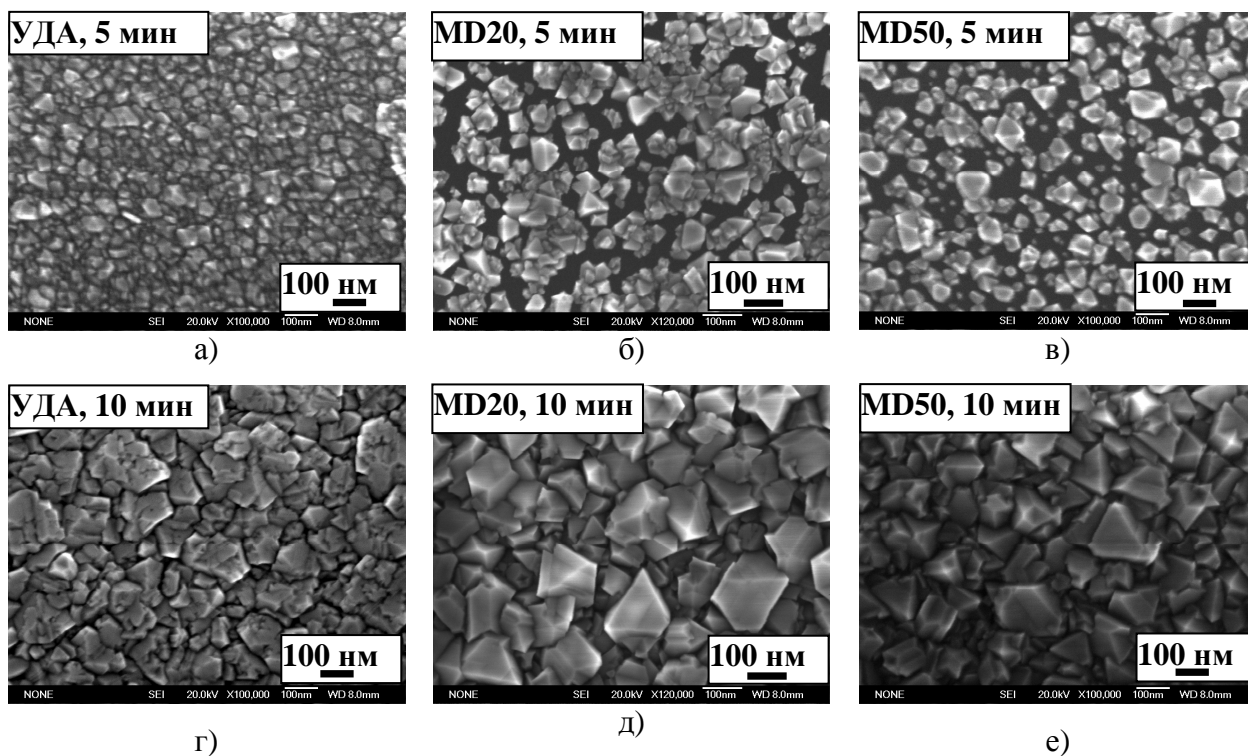


Рисунок 2 – CVD - алмазная пленка, выращенная на кремнии, предварительно обработанном в суспензиях: детонационных наноалмазов (УДА) (а,г), MD20 (б,д), MD50 (в,е). Время роста 5 минут(а-в) и 10 минут (г-е)

Из публикаций, посвященных исследованию структуры детонационных наноалмазов, известно, что зерно УДА представляет собой сложный объект, обычно с

трехслойной структурой, включающей алмазное ядро размером 4-6 нм, переходную углеродную оболочку вокруг ядра из рентгеноаморфных структур углерода толщиной 0,4 - 1 нм и поверхностный слой, содержащий функциональные группы. По данным производителя «Tomei Diamond Inc., Ltd» алмазные порошки MD20 и MD50 представляют собой монофракционные ограненные наноалмазы с более высоким содержанием алмазной фазы и кристаллическим совершенством по сравнению с порошком УДА (рисунок 3,а).

Исследование фазового состава CVD - алмазных плёнок методом комбинационного рассеяния света (КРС) показало, что основой является алмазная фаза, что подтверждается присутствием узкого пика в окрестности  $1332,5\text{ см}^{-1}$  (рисунок 3,б). Наименьшее содержание неалмазной фазы отмечено у пленок, выращенных при использовании порошка MD50 – на спектре КРС этих пленок отсутствуют D- ( $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G-пики ( $1580\text{ см}^{-1}$ ), характерные для разупорядоченного и упорядоченного графита соответственно, наибольшее – в случае использования порошка УДА. Помимо графита в CVD - алмазных плёнках, выращенных при использовании порошков УДА и MD20, по границам зерен присутствует транс-полиацетилен (пики  $1140$  и  $1480\text{ см}^{-1}$ ), что характерно для нанокристаллических CVD - алмазных пленок.

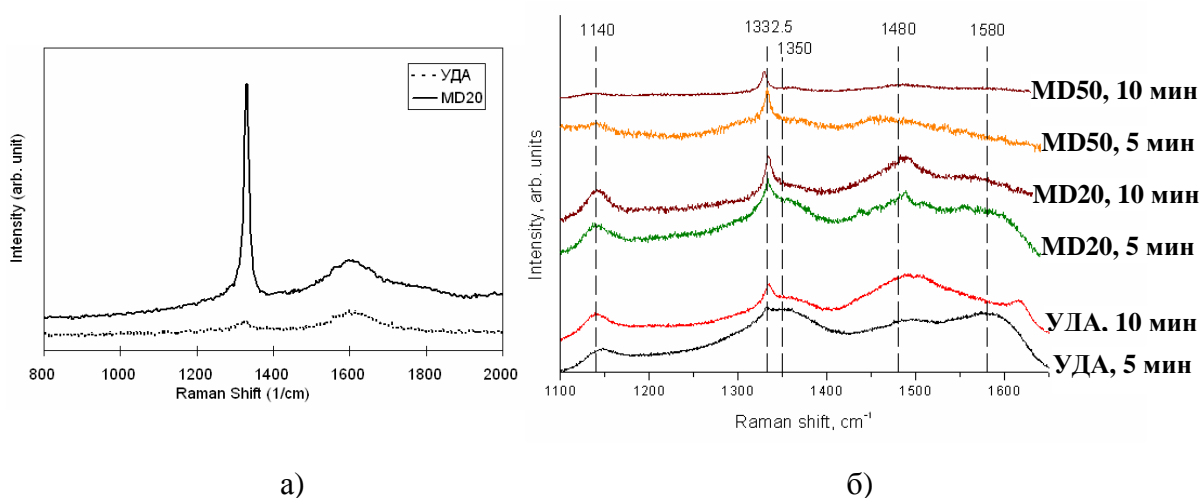


Рисунок 3 – Спектры КРС алмазных порошков (а) и CVD - алмазных пленок, выращенных на кремнии с нанесенными порошками: УДА, MD20, MD50 при разном времени осаждения (б)

Таким образом, показано, что природа алмазных частиц, используемых в качестве центров зародышеобразования при осаждении CVD – алмазных пленок, определяет их фазовый состав на начальных стадиях роста. Дисперсность алмазных порошков также оказывает влияние: увеличение размера алмазных частиц, используемых для создания на

поверхности центров зародышеобразования при осаждении CVD – алмазных покрытий, приводит к уменьшению содержания неалмазной фазы в получаемых покрытиях.

Для дальнейших исследований на поверхность образцов перед осаждением CVD - алмазного покрытия наносили детонационные наноалмазы (УДА), обеспечивающие наибольшую плотность алмазных зародышей в процессе осаждения покрытия.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния структуры подслоев, полученных методом ионно-плазменного (магнетронного) распыления, на адгезию CVD-алмазного покрытия к твердому сплаву.

Анализ опубликованных работ показывает, что адгезионную прочность сцепления CVD – алмазных покрытий к твердому сплаву покрытий можно повысить путем подбора оптимального состава подслоев, однако изучению влияния структуры подслоя на адгезионные свойства CVD – алмазных покрытий уделено недостаточно внимания. В работах Р. Полини, посвященных изучению износостойкости CVD - алмазных покрытий, осажденных на твердый сплав с подслоями различного состава, показано, что наименьший износ имеют образцы с подслоями из нитрида хрома CrN по сравнению с TiN, TiC, Ti(C,N), CrC.

С целью изучения влияния структуры подслоев на адгезию CVD-алмазного покрытия, на твердом сплаве марки ТТ7К12 формировали 3 типа подслоев Cr-N: однослойный, двухслойный и градиентный путем изменения состав атмосферы в процессе осаждения.

Методом оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда (рисунок 4) установлено, что толщина двухслойного покрытия при равном времени осаждения всех образцов, значительно меньше толщины однослойного и градиентного и составляет 2,6 мкм против 3,4 и 3,8 мкм, соответственно, что может быть связано с частичным растворением хрома в твердом сплаве.

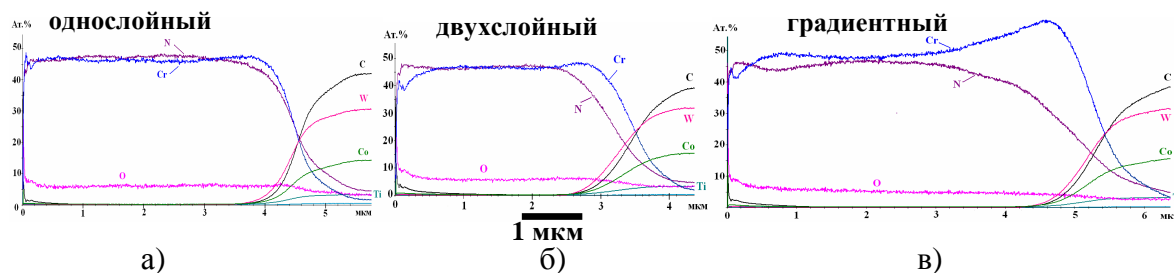


Рисунок 4 -Концентрационные кривые распределения элементов подслоев

Соотношение концентраций элементов Cr:N в случае однослойного покрытия соответствует стехиометрическому (рисунок 4,а), а в градиентном содержание азота монотонно убывает от соотношения CrN у поверхности до Cr<sub>2</sub>N (рисунок 4,в). Согласно данным РСА однослойное покрытие состоит только из фазы кубического нитрида хрома CrN.

Анализ кривых, полученных при проведении адгезионных испытаний подслоев методом скратч-тестирования показал, что для однослойного и градиентного подслоев характерно адгезионное разрушение с критическими нагрузками  $L_c$ , равными 33 и 53 Н (рисунок 5, а,б), соответственно.

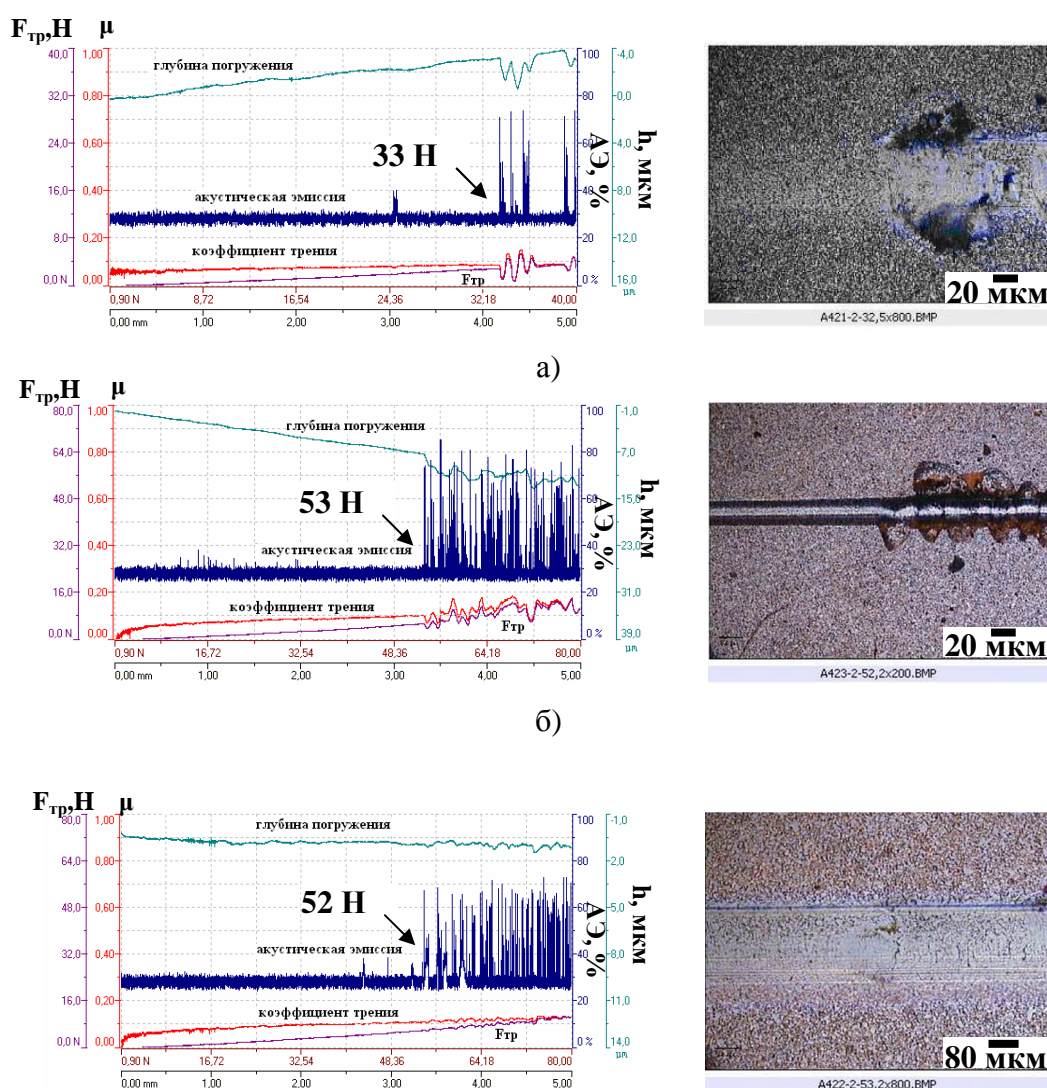


Рисунок 5 – Результаты адгезионных испытаний и структура подслоев в зоне разрушения:  
а) однослойного; б) градиентного; в) двухслойного

Для двухслойного покрытия характер разрушения иной: по мере нарастания нагрузки на индентор наблюдается образование диагональных трещин на дне царапины и



сколов по ее краям (рисунок 5,в), что характерно для когезионного разрушения. Результаты адгезионных испытаний показывают, что на характер разрушения подслоев существенное влияние оказывает их структура.

По данным РСА в образцах, полученных при нанесении CVD - алмазных покрытий на твердосплавные подложки с подслоями Cr-N, обнаружено присутствие фаз алмаза, карбида вольфрама WC, кубического нитрида хрома CrN и орторомбического карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (таблица 2).

Наличие фазы карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> свидетельствует о взаимодействии нитрида хрома с углеродом из газовой фазы при условиях осаждения CVD-алмазных покрытий. Возможность такого взаимодействия подтверждается термодинамическими расчетами энергии Гиббса реакции CrN + CH<sub>4</sub>.

Таблица 2- Фазовый состав образцов с алмазным покрытием

Фаза (структурный тип)	Объемная доля, %		
	однослойный	двухслойный	градиентный
C (A4)	87	90	88
WC (Bh)	<1	<1	<1
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (D5 <sub>10</sub> )	2	4	5
CrN (B1)	10	5	6

Оценку адгезионной прочности сцепления CVD - алмазных покрытий, нанесенных на твердый сплав с подслоями различной структуры, проводили методом индентирования по Роквеллу (шкала C). Анализ внешнего вида образцов после индентирования (рисунок 6) показал, что наибольшая площадь разрушения, а, следовательно, наименьшая адгезионная прочность сцепления наблюдается у CVD-алмазных покрытий, осажденных на одинарный подслои CrN.



Рисунок 6 - Область индентирования методом Роквелла образцов с CVD - алмазным покрытием с подслоями различных типов

Границу разрушения CVD - алмазных покрытий определяли на основании результатов МРСА распределения элементов в области индентирования. Установлено, что характер их разрушения различен. В случае одного слоя из CrN разрушение происходит по телу этого подслоя. В случае двухслойного Cr-CrN разрушение идет по границе раздела подслоя – твердый сплав, а случае градиентного подслоя – по границе CVD - алмазное покрытие – подслоя. Методом МРСА подтверждено отсутствие кобальта в подслоях после осаждения CVD - алмазных покрытий, свидетельствующее об эффективности подслоев всех трех типов как диффузионного барьера, препятствующего взаимодействию кобальта подложки с углеродом в процессе нанесения алмазных покрытий. Однако этого недостаточно для прочного удержания алмаза на твердом сплаве.

Таким образом, применение ионно-плазменных (магнетронных) подслоев состава Cr-N увеличивает прочность сцепления CVD - алмазного покрытия к твердому сплаву и наиболее предпочтительной является градиентная структура подслоя.

В пятой главе приведены результаты исследований физико-химических закономерностей процессов формирования и свойств подслоев, полученных методом электроискрового легирования на твердом сплаве, а также адгезионных свойств CVD-алмазных покрытий, осажденных на эти подслои.

Алмазосодержащие электроды получали прессованием и вакуумным спеканием шихты состава Cr+20 об.% X из смеси порошков хрома и алмазов nano- и микроразмеров (таблица 1). Проведенные в диапазоне давлений 200-500 МПа эксперименты по прессованию шихты, выявили слабую зависимость относительной плотности прессовок от давления и позволили получить брикеты с относительной плотностью 70-80 % (рисунок 7).

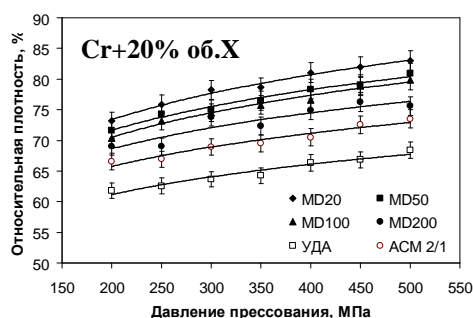


Рисунок 7 - Зависимость относительной плотности брикетов от давления прессования

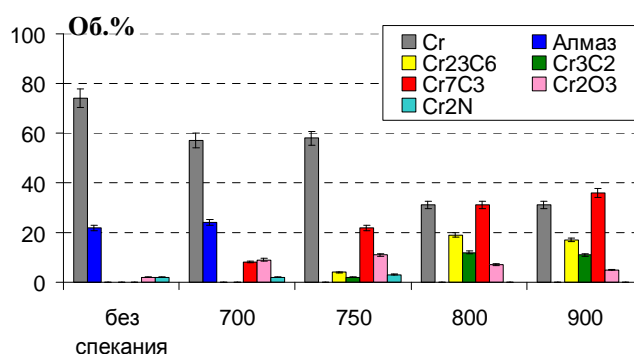


Рисунок 8 - Фазовый состав электрода Cr+20% об. MD20, полученного при различных температурах спекания, °C

Проведенные в диапазоне температур 700-900 °С эксперименты по вакуумному спеканию электрода состава Cr+20% об.% MD20 в течение 1 часа, показали, что наноалмазные порошки сохраняются в электроде только при температуре спекания 700 °С, увеличение температуры спекания приводит к графитизации алмаза и образованию карбидов хрома (рисунок 8). Относительная плотность при спекании электродов практически не изменяется.

На основании выполненных исследований оптимальными режимами получения алмазосодержащих электродов на основе хрома приняты: давление прессования 400 МПа, температура спекания 700 °С при давлении  $10^{-3}$  Па, время 1 час.

Исследование SEM-структуры излома алмазосодержащих электродов составов Cr + 20% об. MD200 (или ACM 2/1) также подтвердило, что при спекании алмазные зерна не графитизируются (рисунок 9).

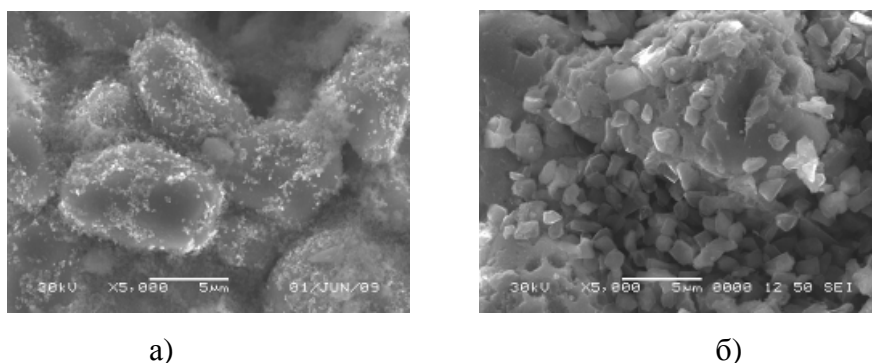


Рисунок 9 - Структура электродов после спекания при  $T = 700$  °С в течение 1 часа с добавлением алмазов: а) MD200, б) ACM 2/1

Установлено, что характер кинетических кривых изменения массы подложки, полученных при формировании ЭИЛ - подслоев на твердом сплаве ВК6, с использованием электродов из чистого хрома и хрома с добавлением нано- или микроразмерных алмазных частиц, во всем исследованном интервале частотно-энергетических параметров (таблица 3) идентичен (рисунок 10 а,б).

Таблица 3 - Частотно-энергетические режимы обработки

№	Амплитудное значение тока (I), А	Частота импульсов тока (f), Гц	Длительность импульсов ( $\tau$ ), мкс	E, Дж	$\Sigma E$ , кДж
1	170	500	20	0,10	3
2	80	4250	5	0,01	3
3	330	130	40	0,04	3
4	330	500	20	0,20	6

Наблюдаемый отрицательный привес обусловлен как более быстрой эрозией твердосплавной подложки по сравнению с привесом за счет переноса вещества с электрода, так и за счет хрупкого разрушения формирующегося подслоя. С ростом суммарной энергии импульсных разрядов с 3 до 6 кДж увеличивается время хрупкого разрушения подслоев.

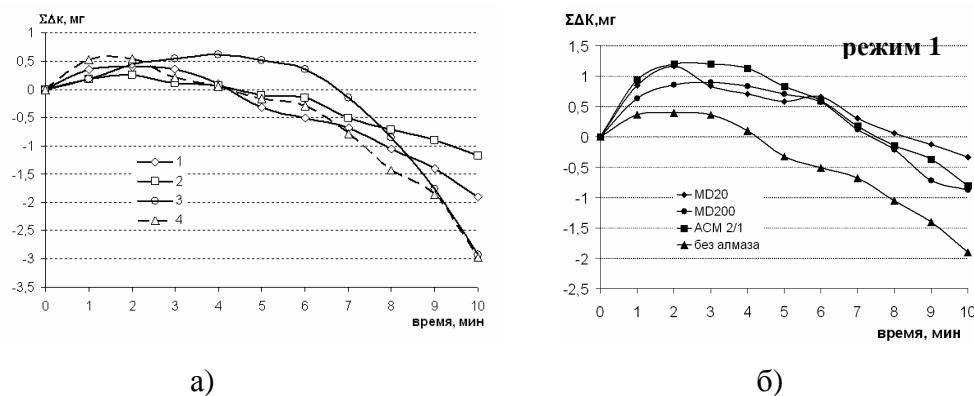


Рисунок 10 - Зависимость суммарного изменения массы подложки (катода ( $\Sigma\Delta K$ )) от времени ЭИЛ электродами из хрома (а) и состава Cr+20%X. Номера соответствуют частотно-энергетическим режимам ЭИЛ - обработки (см. таблицу 3)

Показано, что шероховатость получаемых подслоев с использованием хромового электрода зависит от энергии единичного разряда: наименьшая шероховатость (1,3 мкм) получена при минимальном значении энергии единичного разряда 0,01 Дж, а максимальная шероховатость (4,2 мкм) – при 0,2 Дж (рисунок 11,а). Данный факт объясняется тем, что при более высоком значении энергии единичного разряда происходит более интенсивный разогрев и плавление электрода, в результате которого образуются крупные капли, формирующие шероховатую поверхность.

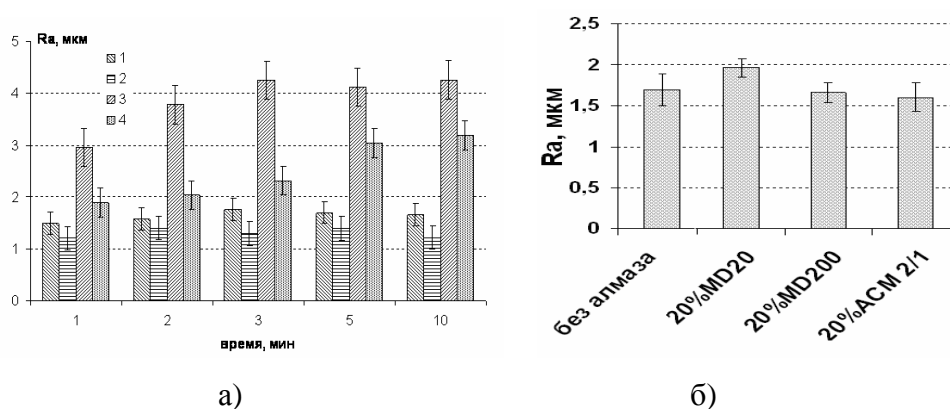


Рисунок 11 - Значение параметра шероховатости  $R_a$  подслоев, полученных при ЭИЛ на разных режимах при использовании хромового электрода (а) и алмазосодержащих электродов на режиме 1 (см. таблицу 3) (б)

Использование алмазосодержащих электродов для получения подслоев на оптимальном режиме 1 (см. таблицу 3) не приводит к изменению шероховатости поверхности подслоев, которая составляет 1,6-1,9 мкм (рисунок 11,б).

Рентгенофазовым анализом ЭИЛ-подслоев показано, что при всех режимах нанесения с использованием электродов различного состава, наблюдается декарбидизация подложки - твердого сплава с образованием фаз W,  $WC_{1-x}$ , двойного карбида  $Cr_{1.8}W_{0.2}C$  и ОЦК- твердого раствора на основе хрома  $Cr_{(1-x)}W_x$  (рисунок 12). Можно предполагать, что образование двойного карбида хрома  $Cr_{1.8}W_{0.2}C$  происходит за счет взаимодействия карбида вольфрама твердого сплава с хромом электрода. При использовании электродов с алмазными зернами в подслое помимо вышеперечисленных фаз обнаружен полукарбид  $(W,Cr)_2C$  (рисунок 12). Отмеченный на дифрактограмме слабый пик на  $2\theta = 43,6^\circ$ , который является характерным для самой сильной линии алмаза, однозначно интерпретировать как принадлежащий алмазу не удастся из-за наложения более сильных линий других фаз. Кобальтосодержащих фаз и свободного Co в образцах не обнаружено, что свидетельствует о том, что ЭИЛ является эффективным методом создания подслоя, как диффузионного барьера, защищающего растущую алмазную пленку от проникновения кобальта.

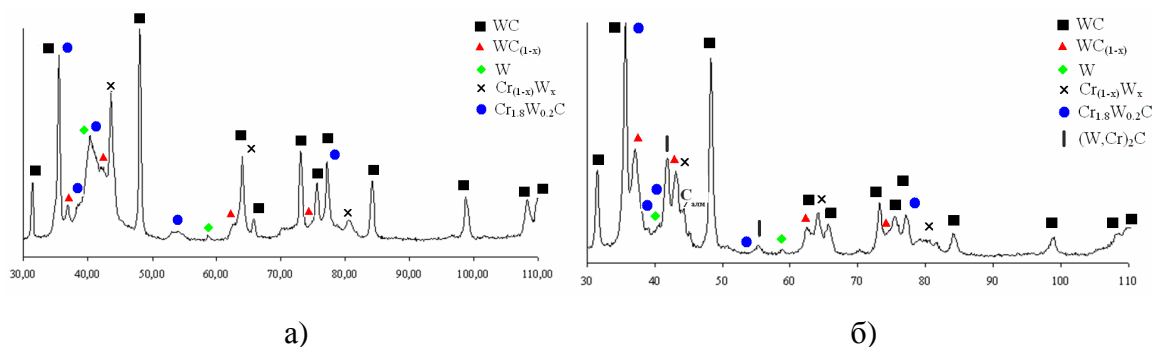


Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов ВК6 после ЭИЛ обработки электродом состава:  
а)Cr и б)Cr+20%ACM 2/1

Испытания на адгезию CVD - алмазного покрытия к ЭИЛ - подслоям на твердом сплаве методом отрыва показали, что разрушение происходит по границе клей-пленка, а не по границе покрытие-подложка, при этом величина адгезии покрытия к подложке превышает 84 МПа.

Эксперименты по индентированию CVD - алмазного покрытия методом Роквелла показали, что наибольшую адгезионную прочность сцепления имеют покрытия,

осажденные на подслои из электродов хрома с алмазными порошками MD200 и микронными ACM 2/1 (рисунок 13). Рост адгезии CVD - алмазных покрытий, нанесенных на подслои из алмазосодержащих электродов по сравнению хромовым электродом, может быть обусловлен наличием в подслое карбида  $(W,Cr)_2C$

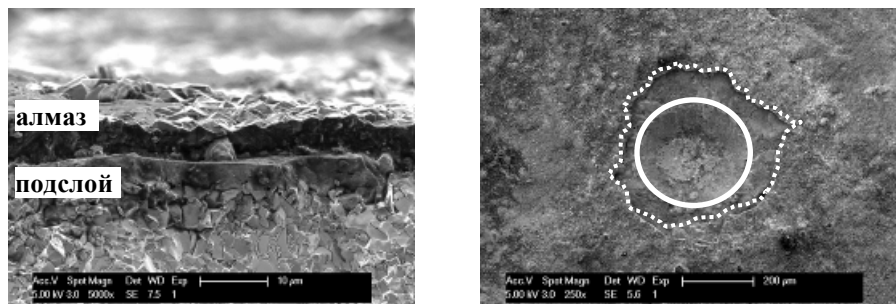


Рисунок 13 – Излом и область индентирования CVD - алмазного покрытия на подслое, полученном методом ЭИЛ из электрода Cr + 20% об. ACM 2/1

Лабораторные испытания по сухому точению алюминиевого сплава Д16 неперетачиваемыми режущими пластинами ВК6 с CVD - алмазными покрытиями, осажденными на ЭИЛ-подслои с использованием электродов различных составов, проведены на токарно-винторезном станке 16K20 при следующих условиях: скорость резания 464 - 854м/мин, подача 0,075 – 0,1 мм/об, глубина резания 0,5-1,2 мм. Полученные результаты показали, что наибольшей склонностью к скалыванию обладают CVD - алмазные покрытия, осажденные на подслои, полученные с использованием хромовых электродов с добавлением графита, детонационного наноалмаза УДА и MD20. Лучшая адгезия и отсутствие сколов отмечено у образцов с CVD - алмазными покрытиями, осажденными на подслои, полученные из электродов, содержащих алмазы марок MD 200 и ACM 2/1, которые рекомендованы для дальнейших испытаний на резание.

Испытания по сухому точению алюминиевого сплава А390 (Al-16%Si) проведены на предприятии ООО НПО «Булат» (г. Королев, Московский обл.). на токарно-винторезном станке 16K20 при условиях, приведенных в таблице 4. В качестве критерия износа использовали качественный параметр – границу перехода от одной шероховатости обработанной поверхности к другой, т.е. функциональный отказ инструмента по критерию шероховатости.

Точение сопровождалось образованием равномерной стружки скалывания размером 3 мм, шероховатость обработанной поверхности составила 0,8 -1,2 мкм. Сравнение стойкости экспериментальных режущих пластин с литературными данными по стойкости твердосплавных пластин с CVD –алмазным покрытием (1) и

поликристаллического алмазного инструмента (2), показало, что стойкость разработанного инструмента выше 3 раза, чем у пластин с покрытием (1), и сопоставима с поликристаллическим алмазным инструментом (2) (таблица 4).

Таблица 4– Результаты испытаний на резание

Условия испытаний	Состав электрода для нанесения подслоя методом ЭИЛ		По литературным данным	
	Cr+20%ACM 2/1	Cr+20%MD200	1	2
скорость резания, м/мин	741	728	600	
подача, мм/об	0,075		0,08	
глубина резания, мм	1			
время резания до отказа, мин	3	3,3	1,2	2,8

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние концентрации алмаза, типа растворителя и времени ультразвуковой обработки на эффективность дезагрегации ограненных монофракционных алмазных порошков со средним размером частиц 20 или 50 нм. Показано, что эффективность ультразвуковой дезагрегации нанодисперсных частиц алмаза возрастает при снижении их концентрации от 1,25 до 0,05% в водной или спиртовой суспензии. Определены оптимальные условия дезагрегации порошков в изопропиловом спирте: концентрация 0,1%, время обработки 30 минут для порошков с размером 50 нм и 60 минут – с размером 20 нм.

2. Установлены закономерности влияния природы и дисперсности алмазного порошка, применяемого в качестве центров зародышеобразования, на свойства CVD - алмазного покрытия, выражающиеся в том, что на начальных стадиях роста алмазная пленка наследует структуру зародышей: применение в качестве центров зародышеобразования монокристаллических алмазных нанопорошков обеспечивает рост более совершенных поликристаллических алмазных пленок с меньшим содержанием неалмазной фазы по сравнению с дезагрегированными детонационными наноалмазами.

3. Выявлена связь между структурой (однослойная, двухслойная, градиентная) ионно-плазменных (магнетронных) подслоев Cr-N на подложке из твердого сплава и адгезией CVD - алмазных покрытий к ним, проявляющаяся в том, что при переходе от однослойной структуры подслоя к градиентной наблюдается рост адгезии к твердому сплаву и повышение прочности сцепления CVD - алмазного покрытия с поверхностью подложки. Установлено, что разрушение CVD-алмазного покрытия при приложении нагрузки в случае однослойного CrN идет по объему подслоя (когезионный механизм),

двухслойного Cr-CrN по границе подслоя – твердый сплав; градиентного по границе алмазное покрытие – подслоя (адгезионный механизм).

4. Отработаны оптимальные режимы получения алмазосодержащих электродов на основе хрома: давление холодного прессования 400 МПа, температура спекания 700 °С при давлении  $10^{-3}$  Па, время 1 час, обеспечивающие достаточную прочность электродов и минимальную графитизацию алмазов при спекании.

5. Изучена кинетика формирования подслоев на твердом сплаве электродами из чистого хрома и хрома с 20% алмазов различной дисперсности (от 4 нм до 2 мкм) при варьировании параметров ЭИЛ в широком диапазоне значений. Установлено, что процесс формирования подслоев электродами различного состава идентичен и характеризуется низкими значениями привеса на первых минутах обработки и убылью массы при последующем увеличении времени. В подслоях обнаружены фазы W,  $WC_{1-x}$ ,  $Cr_{(1-x)}W_x$ ,  $Cr_{1.8}W_{0.2}C$ , а при введении в состав электрода алмаза кроме описанных фаз присутствуют  $(W,Cr)_2C$  и предположительно алмаз или карбид хрома  $Cr_7C_3$ .

5. Введение алмазных порошков в состав электродов для электроискрового нанесения подслоя позволяет контролировать адгезионную прочность сцепления CVD-алмазных покрытий с твердым сплавом. Показано, что при дисперсности алмаза от 0,2 до 2 мкм адгезионная прочность сцепления CVD-алмазного покрытия к подслою примерно в 3 раза выше, чем при использовании ионно-плазменных (магнетронных) подслоев.

6. Разработана технологическая инструкция ТИ (41-11301236-2011) на процесс производства твердосплавных неперетачиваемых пластин с CVD- алмазным покрытием.

7. На предприятии ООО НПО «Булат» (г. Королев, Московский обл.) проведены промышленные испытания по сухому точению алюминиевого сплава А390 (Al-16%Si) твердосплавными неперетачиваемыми пластинами марки ВК6 с CVD - алмазными покрытиями. Показано, что нанесение подслоев методом электроискрового легирования с применением алмазосодержащих электродов, приводит к 3-кратному увеличению стойкости режущих пластин по сравнению с серийным инструментом с CVD – алмазным покрытием и достижению стойкости сопоставимой с поликристаллическим алмазным инструментом, применяемым в настоящее время.

#### **Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

1. Азарова Е.В. (Степаненко Е.В.), Левашов Е.А., Ральченко В.Г., Большаков А.П., Ашкинази Е.Е. Создание адгезионно-прочных алмазных покрытий на твердом сплаве методом электроискрового легирования// Металлург. 2010. №8. с.50-55.



2. Azarova E. V. (Stepanenko E.V.), Levashov E. A., Ralchenko V. G., Bolshakov A. P., Ashkinazi E. E. Creation of strong adhesive diamond coatings on hard alloy by electric-spark alloying // Metallurgist, 2010. Vol. 54. №№ 7–8, p. 523-529.

3. Патент JP2011105585 (A) МКИ C01B31/06; C30B29/04; B23B27/14; B23B27/20 . Substrate for depositing CVD diamond and method for forming deposition surface / Hosomi Satoru, Levashov E.A., Azarova E.V. (Stepanenko E.V.), Ralchenko V.G., Bol'shakov A., Ashkinazi E.E. - № PCT/JP2010/69888; заявл. 21.10.2009; Опубл. 02.06.2011; Приоритет 20.10.2010

4. Азарова Е.В. (Степаненко Е.В.), Левашов Е.А., Замулаева Е.И., Ральченко В.Г., Большаков А.П. Получение алмазосодержащих покрытий на твердом сплаве ВК6 методом электроискрового легирования для осаждения CVD-алмазных пленок. // Труды VII международной Российско-Казахстанско-Японской научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». г. Волгоград, 3-4 июня 2009, с.593-601

5. Azarova E.V. (Stepanenko E.V.), Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., Hosomi S. Pulsed electrospark and PVD deposition of Cr- based sublayer on WC-6%Co substrate for quality improvement of CVD diamond film. // Book of Abstracts of the International workshop “Synthesis and Commercialization of Advanced Nanostructured Materials and Coatings”, Moscow, MISIS, 22.10.2009, p. 36-38

6. Азарова Е.В. (Степаненко Е.В.), Левашов Е.А., Замулаева Е.И., Ральченко В.Г., Большаков А.П., Хосоми С. Получение электроискровых покрытий на твердом сплаве ВК6 с использованием алмазосодержащих электродов для осаждения CVD-алмазных пленок // Программа и тезисы докладов 7-й Всероссийской с международным участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых. г. Черноголовка, ИСМАН, 25-27 ноября 2009, с. 90-92

7. Азарова Е.В. (Степаненко Е.В.) Получение электроискровых покрытий на твердом сплаве ВК6 с использованием электродов на основе Cr для осаждения CVD-алмазных пленок // Сборник тезисов докладов 65-х дней науки студентов МИСиС: международных, межвузовских и институтских научно-технических конференций. Москва, МИСиС, 8-15 апреля 2010, с. 163

8. Азарова Е.В. (Степаненко Е.В.), Левашов Е.А., Ральченко В.Г., Большаков А.П., Хосоми С. Влияние природы и дисперсности затравочного наноалмаза на кинетику и механизм роста CVD-алмазной пленки. // Труды конференции II-я международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений». Киев, Украина, 18-20 мая 2010 г., с.108

9. Azarova E.V. (Stepanenko E.V.), Levashov E.A., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., Ashkinazi E.E., Hosomi S. CVD Diamond Coatings on WC-Co Inserts with Cr-based Interlayers Prepared by Pulsed Electrospark Deposition // 21st European Conference on Diamond, Diamond- Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides. Budapest, Hungary, 5-9 September 2010.

10. Azarova E.V. (Stepanenko E.V.), Levashov E.A., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., Ashkinazi E.E., Hosomi S. Adhesion behavior of CVD- diamond coatings on WC-Co insert deposited onto Cr- based sublayers prepared by PVD and PED methods // Twelfth International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen, Germany, September 13 - 17, 2010. p.264

11. Azarova E.V. (Stepanenko E.V.), Levashov E.A., Ralchenko V.G., Bolshakov A.P., Ashkinazi E.E., Hosomi S. Effect of thin film interlayers Cr-CrN on structure and properties of CVD-diamond deposited onto WC-Co substrate // Program and Book of Abstracts of the 11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials. Guimarães, Portugal, 26 - 29 September 2010. c. 52.

12. Степаненко Е.В., Левашов Е.А., Ральченко В.Г., Большаков А.П., Совык Д.Н. Применение суспензий из монофракционного наноалмаза для зародышеобразования CVD - алмазных покрытий // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО - 2011». Москва, 1-4 марта 2011. с.337.

13. Stepanenko E.V., Levashov E.A., Ralchenko V.G., Patsera E.I. Manufacturing of seeding suspensions based on crushed nanodiamond for CVD diamond films // Book of Abstracts of International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACN'2011). Санкт - Петербург, 4–8 июля 2011 года. с. 201.

14. Степаненко Е.В., Левашов Е.А., Ральченко В.Г., Большаков А.П., Хосоми С. Влияние природы и дисперсности засеваемого наноалмаза на структуру и свойства CVD- алмазных покрытий на твердом сплаве WC-Co // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. т. 2 «Химия и технология материалов, включая наноматериалы» Волгоград, 25–30 сентября 2011 года. с. 596