

بررسی ساختار و رفتار تریبولوژیکی پوشش نانوساختار کربن شبه الماس رسوب گذاری شده به روش PACVD و Arc-PVD

سید عیسی کرانیان^۱، رامین نایب زاده^{۲*} و مهدی غلامپور^۳
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۸/۲۷، ش.ص ۸۷-۱۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۰۶)

چکیده

در این پژوهش پوشش نانوساختار DLC (کربن شبه الماسی) با استفاده از روش PACVD (رسوب گذاری شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما) و روش Arc-PVD (رسوب گذاری فیزیکی از فاز بخار به کمک قوس کاتدی)، روی فولاد St37 پوشش داده شد. سپس در روش Arc-PVD یک لایه میانی قبل از پوشش DLC رسوب گذاری گردید. مشخصه یابی و ارزیابی پوشش ها به وسیله روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش سنجی پرتو ایکس، طیف سنجی رامان، طیف سنجی با تفکیک انرژی، آزمون های چسبندگی و تریبولوژیکی انجام شد. نتایج نشان داد که پوشش DLC PVD به دلیل حضور لایه میانی TiCrAlN، اندازه ذرات ۳۰ تا ۴۰ نانومتر، سختی گرادیانی و همچنین حضور کاربیدهای تیتانیم و کروم درون پوشش، دارای خواص مکانیکی، چسبندگی و سایش عالی است. اندازه دانه های پوشش DLC PACVD تقریباً در محدوده ۷۰ تا ۱۱۰ نانومتر اندازه گیری شد. از طرفی ضخامت پوشش در روش Arc-PVD کم تر از پوشش حاصل از روش PACVD شد که تنش داخلی کم تر پوشش منتهی به چسبندگی مناسب این پوشش شد. بنابراین پوشش حاصل از روش PACVD علی رغم خواص مناسب، نسبت به پوشش DLC PVD سختی و چسبندگی کمتری از خود نشان داد.

واژه های کلیدی: رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما، کربن شبه الماس، پوشش نانوساختار و فولاد St37.

^۱ - استادیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران

^۲ - فارغ التحصیل کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۳ - استادیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه امام علی (ع)، تهران، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: Nayebzade1991@gmail.com

پیشگفتار

هزینه تولید این روش‌ها بالا بوده و برای پوشش دادن قطعات پیچیده و حجیم مناسب نیست. به کمک فناوری PACVD پالسی جریان مستقیم و همچنین روش رسوب فیزیکی بخار قوسی (Arc-PVD) می‌توان، پوشش‌های DLC با سختی بالا را با سرعت لایه نشانی زیاد و قیمت کم تولید نمود که این فناوری‌ها را به روش اقتصادی برای تولید پوشش‌های DLC تبدیل می‌کند [۶].

کربن شبه الماسی به دلیل خواص منحصر به فرد خود مثل ضریب اصطکاک فوق العاده پایین، خاصیت خودروانکاری در شرایط خشک و سختی بالا، در کاربردهای تریبولوژیکی خاص همچون ابزار برشی، صنایع نظامی و خودروسازی و ... کاربرد دارد؛ اما محدودیت برای تجاری شدن این پوشش به دلیل حساسیت‌های زیست محیطی، پایداری حرارتی، داکتیلیته کم و چسبندگی ضعیف به زیرلایه فولادی است که این به دلیل تنش‌های باقیمانده زیاد درون پوشش است. از طرفی نفوذ کربن از پوشش به زیرلایه در دماهای بالا مشکل دیگر این پوشش می‌باشد. تحقیقات نشان داده است که افزودن عناصری مثل تیتانیوم، سیلیسیوم، تنگستن، کروم و...، محدودیت‌های این پوشش را تا حد زیادی برطرف می‌سازد. همچنین اعمال لایه میانی مناسب بین پوشش DLC و زیرلایه، چسبندگی پوشش به زیرلایه را بهبود بخشیده و از نفوذ کربن به زیرلایه جلوگیری می‌کند [۷].

وو^۶ و همکاران [۸]، پوشش Si-DLC را به کمک روش PACVD روی فولاد SKD61 ایجاد کردند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد، حضور سیلیسیوم در این پوشش سبب کاهش ضریب اصطکاک پوشش تا مقدار ۰/۰۱ شده و پایداری حرارتی پوشش افزایش یافته است. وی-دای^۷ و همکاران [۹] مشخص نمودند که در میان عناصر فلزی افزودن عنصر کروم و تنگستن به پوشش DLC، به دلیل تشکیل کاربرد درون پوشش، خواص مکانیکی و تریبولوژیکی را تا حد زیادی بهبود می‌بخشد. ژانگ^۸ و همکاران [۱۰] پوشش Ti-DLC را به کمک روش

از دو دهه قبل درک این حقیقت که بسیاری از قطعات صنعتی در حین کار توسط یکی از مکانیزم‌های سایش، خوردگی و خستگی از بین می‌روند، سبب گسترش شاخه علمی- کاربردی «مهندسی سطح» شد. مهندسی سطح، شامل گروه بزرگی از انواع فرآیندها است [۱].

فرآیندهای رسوب‌دهی از فاز بخار، از جمله روش‌هایی هستند که امروزه توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. این فرآیندها به دو دسته کلی فرآیندهای رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار (PVD)^۱ و رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)^۲ تقسیم می‌شوند. فرآیند PVD ماهیتی جهت‌دار^۳ دارد و امکان پوشش‌دهی قطعات با اشکال هندسی پیچیده را فراهم نمی‌کند. البته دمای لایه نشانی در این فرآیند نسبتاً پایین است [۲]. در حالی که در فرآیند CVD دما در حدود ۹۰۰°C و بالای دمای برگشت (تمپر) فولادهاست و سبب کاهش استحکام زیر لایه پس از فرآیند خواهد شد [۳]. دو محدودیت ذکر شده در بالا توجه کننده استفاده از پلاسما در جریان رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار است. به این منظور امروزه روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD)^۴، ایجاد لایه‌های سخت مقاوم به خوردگی و سایش از جمله کربن شبه الماس (DLC)^۵، روی قطعات فولادی با اشکال هندسی پیچیده و زیر دمای برگشت آن‌ها را فراهم می‌کند [۴].

در سال ۱۹۵۴، الماس توده‌ای با اندازه کوچک، از گرافیت با استفاده از روش کاتالیزور حلال تولید شد. دما و فشار بسیار بالای مورد نیاز این روش و حضور گرافیت باقیمانده به صورت آلودگی در آن، مشکل بزرگ این روش بود [۱]. امروزه تولید الماس صنعتی کاری متداول و رایج است و بسیاری از آزمایشگاه‌ها در حال رشد دادن الماس با خلوص بالا هستند. پوشش‌های DLC معمولاً با پلاسمای فرکانس رادیویی نیز تولید می‌شوند [۵]؛ اما

1- Physical Vapor Deposition (PVD)

2- Chemical Vapor Deposition (CVD)

3- Line-of-Sight

4- Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD)

5- Diamond like carbon

6- Wu

7- Wei-Dai

8- Zhang

سطحی، نمونه‌ها تحت سنگ‌زنی مغناطیسی قرار گرفتند. در فرایند لایه‌نشانی به منظور کاهش اختلاف سختی میان زیرلایه نیتروکربوره شده و پوشش DLC، یک لایه از جنس TiCrAlN ایجاد شد. برای پوشش‌دهی به روش رسوب فیزیکی بخار (قوس کاتدی واکنشی^۱)، دستگاه موجود در شرکت مهندسی سطح سوین پلاسما واقع در شهرک علمی تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان به‌کار گرفته شد.

در این پژوهش برای پوشش‌دهی فقط از یک منبع تبخیر به‌روش قوس کاتدی استفاده شد و تارگت‌های کروم و تیتانیوم درون محفظه قرار گرفت. حجم این محفظه حدود 1 m^3 است که به کمک دو پمپ مجزا خلأ می‌شود. نمونه‌های این تحقیق روی یک پایه فلزی درون محفظه دستگاه قرار گرفتند که به آن‌ها ولتاژ 200V - اعمال گردید و فشار محفظه نیز 0.5 mbar در نظر گرفته شد. این پایه در خارج از محفظه به یک موتور متصل بود که موجب چرخش پایه و نمونه روی آن می‌شود.

تقریباً در بیش‌تر پوشش‌های DLC ایجاد شده به روش قوس کاتدی، از هدف گرافیتی یا گازهای هیدروکربنی به‌عنوان منبع تامین‌کننده کربن استفاده شده است [۱۲-۱۴]. انتخاب نوع گاز به‌عنوان منبع کربن، براساس نسبت H/C گاز مورد استفاده است. استیلن (به همراه بنزن) دارای کم‌ترین نسبت H/C (نسبت یک) در میان گازهای هیدروکربنی است که موجب به‌حداقل رسیدن میزان هیدروژن پوشش شده و خواص مکانیکی پوشش را افزایش می‌دهد [۱۵ و ۱۶] و به این منظور از گاز استیلن (C_2H_2) در این تحقیق استفاده شد. دمای پوشش‌دهی به روش PVD در مقالات مختلف، بین دمای محیط تا 250°C انتخاب شده است؛ زیرا دمای بالاتر از 300°C موجب ایجاد ساختار شبه‌گرافیتی می‌شود [۱۷، ۱۸ و ۱۹]. در این‌جا به‌منظور اطمینان از عدم تشکیل ساختار شبه‌گرافیتی و جلوگیری از تغییر ساختار زیرلایه، دمای حدود 200°C و زمان دو ساعت برای انجام فرآیند پوشش‌دهی انتخاب شد.

پراکنش مغناطیسی روی فولاد رسوب‌گذاری کرده و ساختار آمورف اصلاح شده همراه با خواص مطلوب به‌دست آوردند.

فولاد St37 به دلیل وزن و قیمت پایین، کاربردهای زیادی در صنایع دریایی، نفت، گاز، هوافضا، نظامی و داروسازی دارد؛ اما مقاومت به سایش پایین این فولاد استفاده از آن را در مکان‌هایی که سایش زیاد است، محدود می‌کند [۱۱].

در این پژوهش به منظور افزایش مقاومت به سایش و بهبود خواص مکانیکی فولاد St37، پوشش نانو ساختار DLC به روش PACVD پالسی جریان مستقیم و روش Arc-PVD لایه‌نشانی شده است. طراحی چنین سیستم پوششی (ترکیب شیمیایی پوشش و لایه‌بندی) روی فولاد St37 تاکنون انجام نشده و می‌تواند در لوله‌های نفت و گاز و هر نوع کاربردی که اصطکاک روی قطعات زیاد است، مورد استفاده قرار گیرد. در نهایت این پوشش‌ها از نظر خواص فیزیکی، مکانیکی و ساختاری مورد بررسی قرار گرفته تا پوشش DLC بهینه با خواص تریبولوژیکی مناسب تعیین گردد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق فولاد St37.0 به دلیل کاربرد زیاد در صنایع مختلف و هزینه پایین، مورد مطالعه قرار گرفته است. ترکیب شیمیایی فولاد مذکور در جدول (۱) آورده شده است.

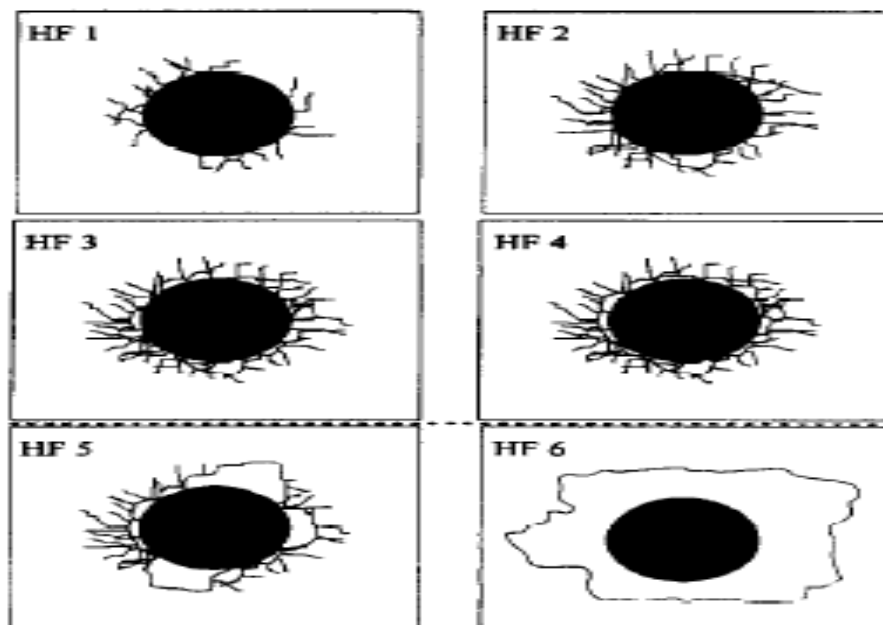
جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد St37

| عناصر | Fe | N | S | Si | P | Mn | C |
|-----------|----|-------|-------|----|-------|----|------|
| درصد وزنی | | ۰/۰۰۹ | ۰/۰۴۰ | - | ۰/۰۴۰ | - | ۰/۱۷ |

جهت انجام آزمون‌ها، نمونه‌های دایره‌ای شکل به قطر ۵ cm از ورقی با ضخامت ۱ cm از جنس فولاد مذکور به وسیله وایرکات تهیه شد. پس از انجام عملیات حرارتی اولیه، سطوح نمونه‌ها از اکسید پاک شده و آماده‌سازی شدند. در پوشش DLC ایجاد شده به روش Arc-PVD، در ابتدا قطعه‌ی فولادی تحت عملیات نیتروکربوره قرار گرفت. سپس برای بهبود کیفیت

جدول ۲- شرایط پوشش دهی به روش PACVD

| DLC | C | متغیر |
|----------------------|---------------------|--------------------|
| ۴۰ | ۸۰۰ | فشار (Pa) |
| CH ₄ = ۱۰ | CH ₄ = ۶ | دبی شار گاز (SCCM) |
| N ₂ =۱۰ | Ar = ۷۵ | |
| Ar = ۴۰ | H ₂ = ۷۵ | |
| ۶۰ | ۱۵۰ | زمان (min) |
| ۱۵۰ | ۵۲۰ | دما (°C) |
| ۴۸۰ | ۶۰۰ | پتانسیل (V) |
| ۰/۶۸ | ۳ | جریان (A) |
| ۳۰ | ۳۰ | چرخه کاری (درصد) |
| ۱۲ | ۸ | فرکانس (kHz) |
| ۴۰ min | ۲hr | تمیزکاری |
| H ₂ +Ar | H ₂ +Ar | |



شکل ۱- کلاس بندی چسبندگی پوشش در استاندارد VDI 3198 [۲۱]

سیس با ایجاد اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد، پلاسما شکل گرفت. برای لایه نشانی پوشش DLC، ابتدا بدون این که نمونه ها داخل کوره باشند به مدت یک ساعت کوره به وسیله پلاسمای هیدروژن و آرگون تمیز شد و بعد در دمای ۱۵۰°C مطابق جدول (۲) یک لایه DLC روی سطح اجزای داخلی کوره پوشش داده شد تا در

عملیات پوشش دهی N₂-PACVD-DLC به وسیله دستگاه رسوب گذاری شیمیایی فاز بخار ۵ kW پالسی جریان مستقیم در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. برای لایه نشانی پوشش کربن شبه الماسی، نمونه های فولادی نیتروکربن دهی شده روی کاتد قرار داده شدند. با روشن کردن پمپ خلأ، فشار به Pa عرسید، در این زمان گاز آرگون باز شد تا باقی مانده هوای داخل کوره خارج شود،

لایه‌های مختلف و سطح شکست، قابل رؤیت است. تصویر سطح مقطع کلیه نمونه‌ها، پوشش چگال DLC را نشان می‌دهد و تمامی فصل مشترک‌ها بدون حفره، گپ (شکاف) و سایر نواقص است. ضخامت لایه‌های مختلف در جدول (۳) دیده می‌شود.

برای پوشش ایجاد شده به روش Arc-PVD، مطابق شکل (۳)، طراحی لایه‌ها براساس کاهش گرادیان غلظتی عناصر کربن، نیتروژن، تیتانیوم و کروم انجام گرفته است.

توپوگرافی سطحی پوشش DLC

در شکل‌های (۵) و (۶) مشاهده می‌شود که توپوگرافی سطحی پوشش DLC برای هر دو روش پوشش‌دهی به صورت ذرات مدور به هم چسبیده است. توپوگرافی نمونه تولید شده PACVD DLC نشان می‌دهد که ذرات DLC از هم فاصله دارند (شکل (۶))؛ زیرا به دلیل دمای پایین سطح زیرلایه، پوشش‌دهی کند بوده و ذرات به‌طور کامل رشد نکرده‌اند. در زیرلایه وجود ساختار ستونی از دانه‌های نیتريد و کاربرد آهن سبب شده این ستون‌ها محل مناسبی برای جوانه‌زنی ذرات DLC باشند، به همین دلیل این ستون‌ها به عنوان جوانه‌زا عمل کرده و باعث شده‌اند ذرات DLC روی آن‌ها به صورت دانه تسبیح جوانه‌زنی و رشد کنند. از این رو می‌توان گفت مرز بین دانه‌های نیتريد و کاربرد آهن منطقه‌ی پرانرژی و مناسب برای جوانه‌زنی ذرات DLC بوده است.

به‌دلیل حضور نیتروژن در روش PACVD مشاهده شد که اتم‌های نیتروژن به جای اتم‌های کربن قرار گرفته‌اند. افزایش متوسط دانه‌ها به دلیل افزایش بیش‌تر رشد ذرات نسبت به جوانه‌زنی آن‌ها در دماهای بالاتر است. برای پوشش DLC PVD (شکل (۵)) به دلیل حضور تارگت کروم-تیتانیوم در روش PVD، ذراتی از تیتانیوم و کروم در پوشش مشاهده شده که محل‌هایی برای جوانه‌زنی پوشش DLC بوده و باعث افزایش اندازه ذرات در این روش شده است.

مراحل بعدی از کندوپاش کاتد یا اجزای دیگر کوره و اضافه شدن عناصر ناخالصی به پوشش جلوگیری شود.

پس از عملیات پوشش‌دهی، کلیه نمونه‌ها تحت آنالیز پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه زبری سنجی و سختی سنجی، آزمون چسبندگی و سایش پین روی دیسک قرار گرفتند.

یکی از معیارهای حیاتی در بهبود خواص نهایی پوشش‌ها، وجود چسبندگی مطلوب میان پوشش و زیرلایه می‌باشد [۲۰]. برای ارزیابی چسبندگی پوشش‌ها در این پژوهش، از دو آزمون راکول و خراش^۱ استفاده شد. آزمون راکول یا VDI3198 طبق یک استاندارد آلمانی طراحی شده است. با این آزمون به طور کیفی چسبندگی پوشش‌ها ارزیابی می‌شود و کیفیت چسبندگی بر اساس ترک‌های اطراف اثر فرورونده مطابق شکل (۱) مورد بررسی قرار می‌گیرد. حالت‌های HF1-HF4 مورد قبول و حالت‌های HF5 و HF6 غیر قابل قبول و نشانگر چسبندگی ضعیف پوشش هستند [۲۱]. در آزمون خراش یک فرورونده الماسی تحت بار مشخصی که مرتبط با نوع پوشش و سختی زیرلایه است، در طول سطح پوشش حرکت می‌کند تا پوشش کاملاً جدا شود. این آزمون به منظور تعیین بار بحرانی پوشش‌های سخت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

نتایج و بحث

شکل ظاهری پوشش‌ها

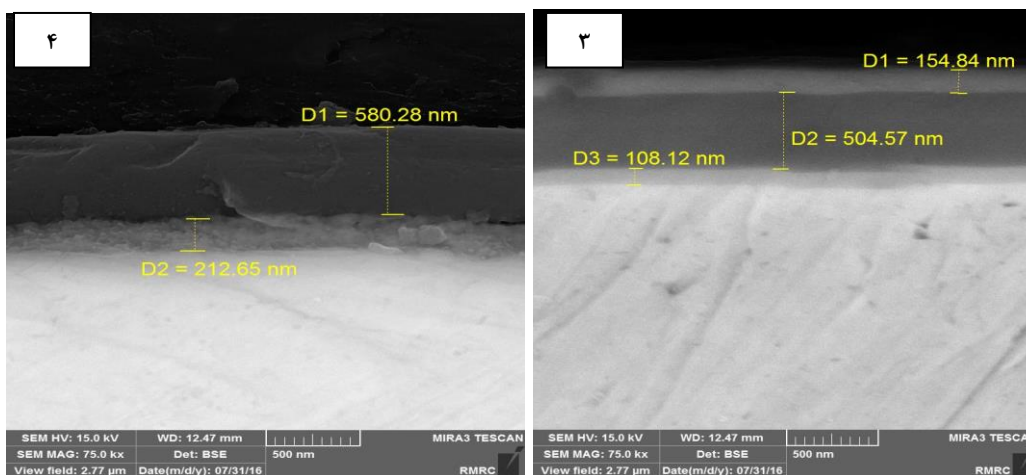
پوشش DLC به دست آمده از هر دو روش پوشش-دهی مطابق شکل (۲) به طور ظاهری سطحی صاف و به رنگ مشکی دارد که اندکی شفاف بوده و پوشش به صورت یکنواخت روی کل سطح نشسته و از نظر الکتریکی عایق است.

ضخامت سنجی

از آنجایی که برای اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌ها نیاز به برش نمونه و مشاهده سطح مقطع پوشش می‌باشد، شکل‌های (۳) و (۴) نشان‌دهنده سطح شکست دو نوع پوشش DLC است. این سطح با زاویه ۹۰ درجه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویربرداری شد که در آن



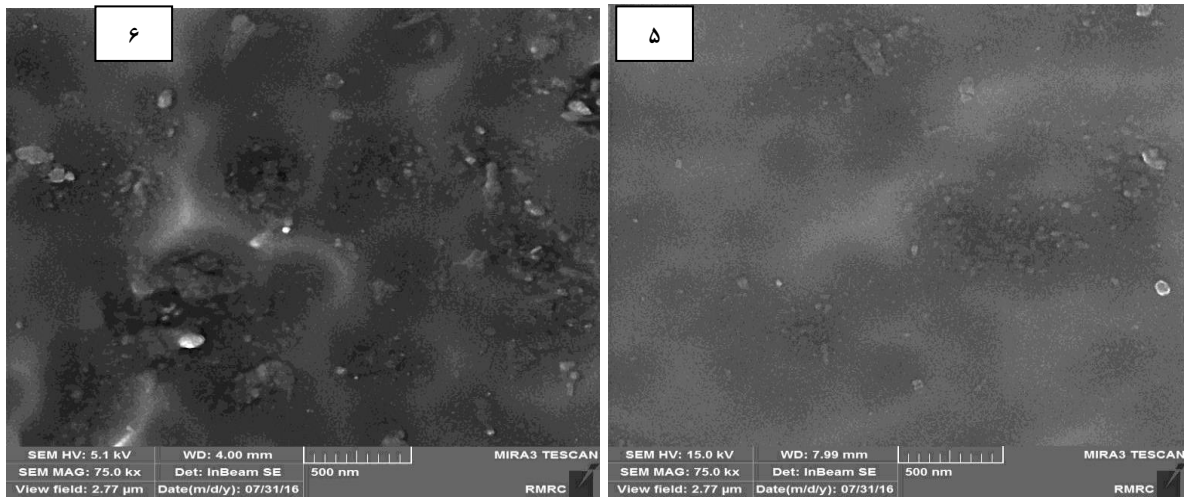
شکل ۲- تصویر نمونه پوشش دهی شده با روش PVD



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح شکست پوشش DLC PVD. شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح شکست پوشش DLC PACVD

جدول ۳- ضخامت لایه های ایجاد شده در شرایط مختلف

| پوشش | نوع لایه | ضخامت پوشش (nm) |
|-----------|---------------------------|-----------------|
| | لایه نیتروکربوره شده (D3) | ۱۰۸/۱۲ |
| DLC-PVD | لایه میانی TiAlCrN (D2) | ۵۰۴/۵۷ |
| | لایه DLC (D1) | ۱۵۴/۸۴ |
| DLC-PACVD | لایه نیتروکربوره شده (D2) | ۲۱۲/۶۵ |
| | لایه DLC (D1) | ۵۸۰/۲۸ |



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش DLC PACVD. شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش DLC PVD

طیف سنجی رامان پوشش

شکل‌های (۷) و (۸) نتایج آزمون رامان را نشان می‌دهد. تمامی نمودارها براساس مدل فراری و با استفاده از نرم افزار اوريجين^۱ ترسیم شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها پیک موسوم به باند D ($1332/5\text{cm}^{-1}$) که نشان دهنده نوسان پیوندهای ساده کربن- کربن است و پیک موسوم به باند G (1600cm^{-1}) که نشان دهنده نوسانات حلقه‌های شش ضلعی کربن است، مشاهده می‌شود. آن‌ها مشخصه اصلی پوشش‌های DLC هستند [۲۳]. موقعیت و شدت این پیک‌ها در جدول (۴) آورده شده است.

طبق مدل فراری [۲۴ و ۲۵]، طیف رامان به صورت سه مرحله‌ای تفسیر می‌شود. در این مدل سه مرحله‌ای، یک روند بی‌ریخت شدن^۲ تعریف می‌شود که گستره‌ی آن از گرافیت تا کربن تتراهدراال (الماس) تغییر می‌کند و شامل سه مرحله است. این مراحل عبارتند از :

۱- گذر از گرافیت با ساختار نانو کریستالینه به کربن بی‌ریخت با ۲۰ درصد پیوند sp^3 ؛

۲- گذر از کربن بی‌ریخت به کربن تتراهدراال با ۸۵ درصد پیوندهای sp^3 (تحت عنوان الماس معیوب شناخته می‌شود) [۲۴]؛

۳- گذر از گرافیت به چرافیت با ساختار نانوکریستاله با صفر درصد پیوند sp^3 .

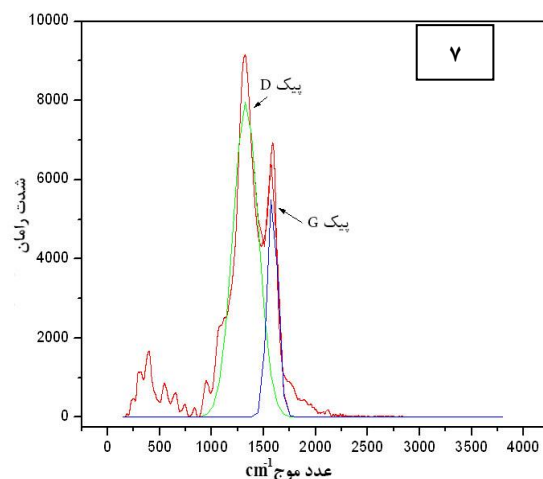
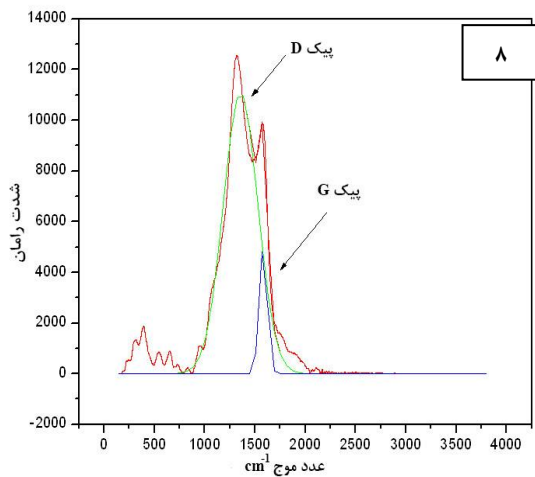
شکل‌های (۹) و (۱۰) به ترتیب نسبت I_D/I_G و تغییرات موقعیت پیک G بر حسب جریان گاز نیتروژن را برای نمونه‌های فولادی پوشش داده شده با DLC نشان می‌دهد. با توجه به این دو شکل و جدول (۴) و همچنین با در نظر گرفتن مدل سه مرحله‌ای فراری به نظر می‌رسد که نمونه‌های N_2 -DLC PACVD و DLC PVD در مرحله دوم مدل فراری واقع شده‌اند. در نتیجه نمونه‌های پوشش DLC از نوع کربن بی‌ریخت هیدروژن‌دار (a-C:H) هستند که دارای حداکثر ۲۰٪ پیوند sp^3 می‌باشند. بررسی‌ها نشان می‌دهد، عنصر نیتروژن، موجب تغییرات مستقل از هم در میزان پیوندهای sp^3 و تجمع فاز sp^2 در پوشش شده است.

شکل (۹) بیانگر آن است که برای نمونه‌های DLC PACVD میزان I_D/I_G افزایش یافته است که به نظر می‌رسد، این امر به معنای افزایش تجمع و خوشه‌ای شدن فاز sp^2 و گرافیت‌زایی در پوشش DLC باشد. از سوی دیگر، شکل (۱۰) نشان می‌دهد که برای پوشش‌های N_2 -DLC PACVD و DLC PVD موقعیت پیک G به سمت فرکانس‌های پایین‌تر حرکت کرده است که این به معنای افزایش فاز sp^3 در این نوع پوشش DLC است؛ زیرا که پیوندهای sp^3 فرکانس ارتعاشی پایین‌تری دارند.

1. Origin 6.0
2. Amorphization Trajectory

به همین دلیل پیوندهای sp^3 کمتری تولید می‌شود. بنابراین با توجه به شکل‌های (۹) و (۱۰) و همچنین موقعیت پیک G در جدول (۴)، نمونه‌ی DLC PVD بیش‌ترین میزان sp^3 را داشته است.

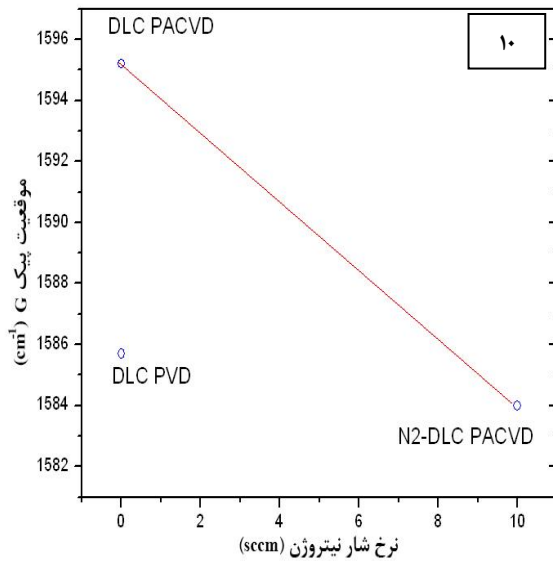
اتم‌های کربن در شبکه کوئوردیناسی در موقعیت‌های سه‌گانه و چهارگانه قرار دارند [۸]. در پوشش PACVD حضور سیلیسیوم درون پوشش (مطابق با قسمت ۳، ۶) سبب شده تا این اتم‌ها در موقعیت‌های چهارگانه شبکه DLC قرار گرفته و با افزایش نسبت sp^3/sp^2 ، اندازه جزایر گرافیتی کاهش یابد؛ زیرا سیلیسیوم تشکیل باندهای π نمی‌دهد. به طور کلی حضور سیلیکون درون پوشش DLC، سبب افزایش توزیع فاز Sp^3 شده و در نتیجه شدت I_D/I_G در طیف رامان افزایش می‌یابد (شکل (۹)) که این با نتیجه به دست آمده از تحقیق ژاوو [۲۶] مطابقت دارد. در دمای پایین، اتم‌های کربن انرژی کمتری برای تبدیل شدن به ساختار الماسی دارند



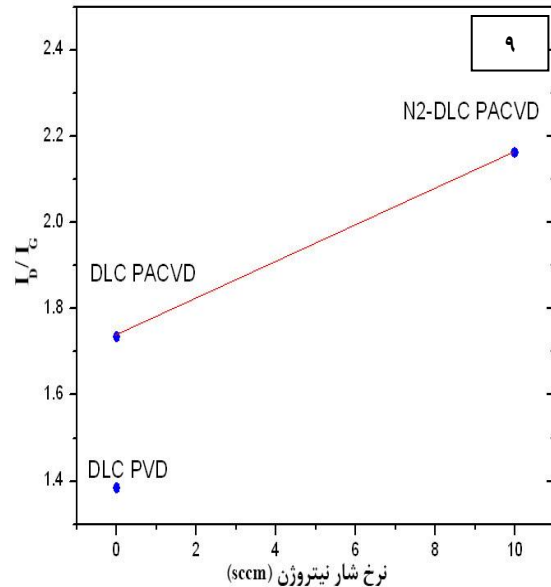
شکل ۷- نمودار نسبت شدت رامان بر حسب عدد موج پوشش DLC PACVD
شکل ۸- نمودار نسبت شدت رامان بر حسب عدد موج پوشش DLC PVD

جدول ۴- مشخصات پیک‌های باند D و G پوشش‌های DLC

| نمونه | ω_D | ω_G | I_D | I_G |
|------------------|------------|------------|--------|--------|
| DLC PACVD | ۱۳۲۵/۹ | ۱۵۹۵/۲ | ۱۵۲۲۷ | ۸۷۷۸/۵ |
| N_2 -DLC PACVD | ۱۳۵۶/۳ | ۱۵۸۴/۰ | ۱۱۰۹۲ | ۵۱۳۱/۱ |
| DLC PVD | ۱۳۲۶/۷ | ۱۵۸۵/۷ | ۷۹۶۸/۶ | ۵۷۶۱/۳ |



شکل ۱۰- نمودار موقعیت پیک G بر حسب دبی نیتروژن



شکل ۹- نمودار نسبت I_D/I_G بر حسب دبی نیتروژن

همچون Al در این پوشش، به دلیل حضور پوشش گرادینانی TiAlCrN بوده است.

آنالیز ترکیب شیمیایی پوشش‌ها

در جدول (۵) نتایج حاصل از EDS پوشش DLC PVD نشان داده شده است. نقطه A آنالیز پوشش DLC، نقطه B آنالیز لایه میانی TiCrAIN و نقطه C آنالیز لایه نیتروکربوره شده را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آنالیز EDS و حضور تارگت‌های تیتانیوم و کروم در حین فرآیند پوشش‌دهی، اثبات کننده آن است که پوشش به دست آمده از این روش Ti-Cr-DLC می‌باشد.

در جدول (۶) آنالیز EDS پوشش DLC PACVD دیده می‌شود. همان‌گونه که در جدول (۶) مشاهده می‌شود، پوشش DLC PACVD حاوی عناصری مانند اکسیژن و سیلیس می‌باشد. عنصر اکسیژن به دلیل عدم خلاء کامل دستگاه، در پوشش وجود دارد و می‌تواند سبب کاهش کیفیت پوشش شود. سیلیسیوم درون پوشش نیز به دلیل حضور سیلیسیوم درون محفظه ناشی از فرآیندهای قبلی پوشش‌دهی است.

مطابق با نتایج به دست آمده از EDS و حضور هیدروژن و عناصر فلزی در پوشش‌ها براساس داده‌های طیف سنجی رامان در قسمت ۳-۴، می‌توان هر دو پوشش را از نوع a-C:H:X (پوشش کربنی آمورف

آزمون پراش پرتو ایکس

شکل‌های (۱۱) و (۱۲) نشان دهنده نمودار پراش پرتو ایکس برای پوشش DLC PACVD و DLC PVD می‌باشند. بررسی نتایج آزمون پراش اشعه ایکس نشان دهنده وجود فاز آمورف الماس در تمام پوشش‌ها است. فازهای آهن‌دار مربوط به زیرلایه‌اند که می‌تواند به دلیل کم بودن ضخامت پوشش‌ها باشد. با استفاده از رابطه معروف شرر^۱ متوسط اندازه کریستال‌های الماس به کمک پهنای پیک اصلی در نصف ارتفاع و زاویه پیک اصلی الماس، محاسبه شده است که برای پوشش DLC PVD در محدوده ۳۰ تا ۴۰ نانومتر و برای پوشش DLC PACVD در محدوده ۷۰ تا ۱۱۰ نانومتر می‌باشد.

همان‌گونه که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، پوشش DLC PACVD دارای کمینه اندازه کریستالیت‌های الماس می‌باشد که به دلیل حضور این پیوندها، ناپایدارتر شده و به پیوندهای sp^۲ تبدیل شده است. به همین دلیل میزان فاز الماس در این دما کاهش یافته است، به این معنی که پیوندهای بیرونی دانه‌های الماس از sp^۳ به sp^۲ تبدیل شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۱۲) دیده می‌شود، به دلیل ضخامت کم پوشش در روش PVD با استفاده از روش XRD امکان بررسی دقیق پوشش DLC وجود نداشته و وجود عناصری

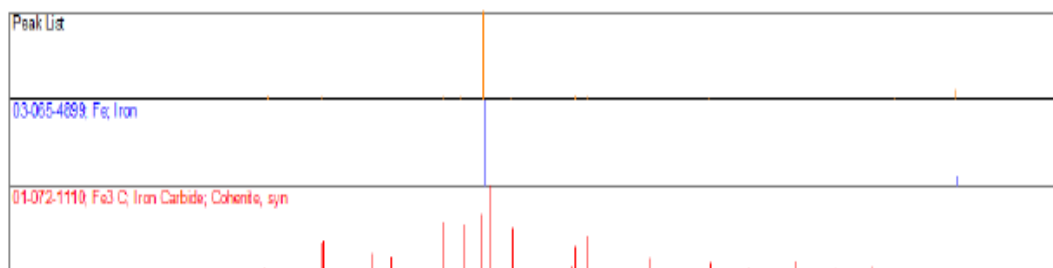
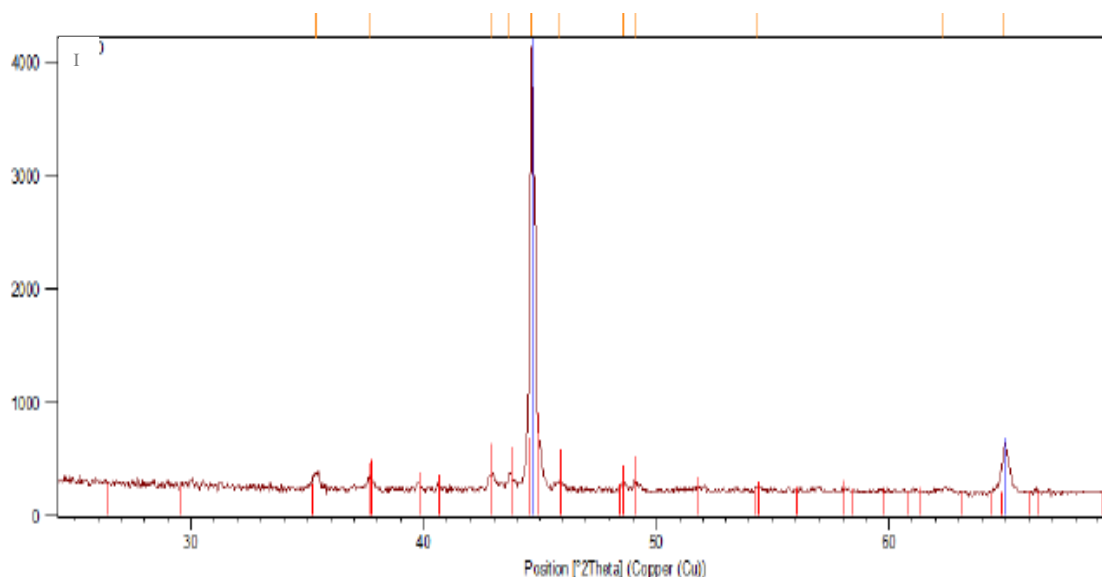
سختی سنجی

سختی زیرلایه فولادی نیترو کربوره ۲۷۰ ویکرز اندازه‌گیری شد و نتایج نانوسختی سنجی پوشش‌ها، سختی ۲۹۸۸ ویکرز برای پوشش DLC PVD و سختی ۲۷۲۵ ویکرز را برای پوشش DLC PACVD نشان داده است. این نتایج با مقادیر ضخامت سنجی، اندازه ذرات و میزان پیوندهای sp^3 مطابقت دارد.

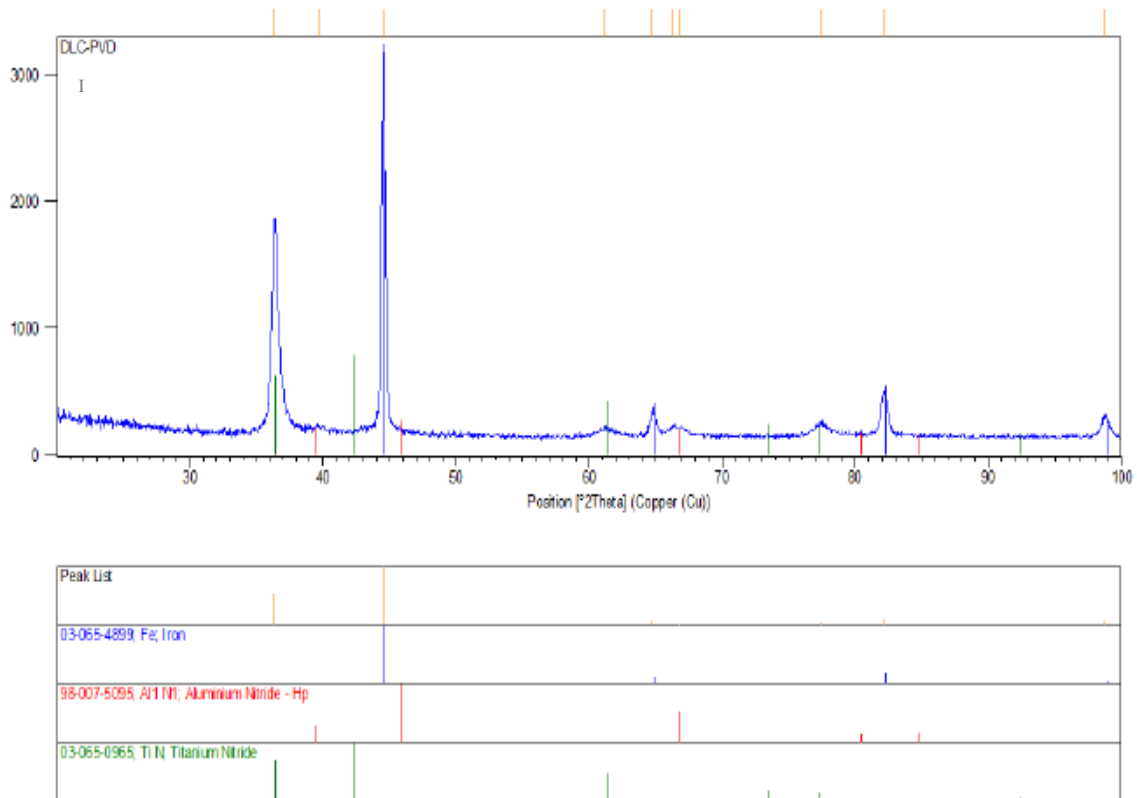
میزان پیوندهای sp^3 در پوشش‌های DLC مشخص کننده سختی پوشش است که انتظار می‌رود، پوشش‌هایی که پیوندهای sp^3 بیشتری دارند، سختی بیشتری از خود نشان دهند [۷]. با توجه به نتایج حاصل از رامان، نمونه‌ی DLC PVD بیش‌ترین میزان sp^3 را دارد. حضور کاربیدهای تیتانیوم و کروم در پوشش DLC PVD نیز از عوامل دیگر موثر بر سختی بالاتر این پوشش است.

هیدروژن‌دار اصلاح شده) دانست. حضور هیدروژن در پوشش شبه الماسی اثر مهمی بر سختی، مدول الاستیک، دانسیته، میکروساختار و نسبت sp^3/sp^2 دارد.

حضور هیدروژن در این پوشش‌ها، سختی را کاهش می‌دهد؛ اما با افزایش نسبت H/C (هیدروژن به مقدار کربن)، ضریب اصطکاک و سرعت سایش کاهش می‌یابد. زیرا اتم‌های هیدروژن سطح را می‌پوشانند و سبب ایجاد پیوندهای واندروالس ضعیف بین سطوح لغزشی می‌شوند. علی‌رغم حضور اتفاقی عنصر سیلیسیم در پوشش DLC PACVD، بررسی‌ها نشان داده سیلیسیم نیز در پوشش‌های DLC خالص به دلیل تشکیل لایه ضخیم کاربید سیلیسیم روی سطح، سبب افزایش سختی و مقاومت به سایش و افزایش سرعت جوانه‌زنی پوشش در حین فرآیند رسوب‌گذاری خواهد شد [۲۷].



شکل ۱۱- نمودار پراش اشعه ایکس پوشش DLC PACVD



شکل ۱۲- نمودار پراش اشعه ایکس پوشش DLC PVD

جدول ۶- نتایج حاصل از EDS پوشش DLC PVD

| عنصر | نقطه A | | نقطه B | | نقطه C | |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | درصد وزنی (wt%) | درصد اتمی (at%) | درصد وزنی (wt%) | درصد اتمی (at%) | درصد وزنی (wt%) | درصد اتمی (at%) |
| C | ۲۷/۴۷ | ۴۱/۵۵ | ۱۴/۰۷ | ۲۴/۵۴ | ۱۵/۶۲ | ۳۴/۱۵ |
| N | ۳۳/۳۰ | ۴۳/۱۹ | ۳۴/۸۲ | ۵۲/۰۹ | ۱۷/۰۹ | ۳۲/۰۵ |
| Al | ۲/۹۹ | ۲/۰۱ | ۴/۹۴ | ۳/۸۴ | ۲/۲۴ | ۲/۱۸ |
| Ti | ۲۰/۶۸ | ۷/۸۴ | ۳۱/۹۹ | ۱۳/۹۹ | ۶/۸۳ | ۳/۷۵ |
| Cr | ۱۴/۴۰ | ۵/۰۳ | ۸/۱۸ | ۳/۳۰ | ۱۴/۳۵ | ۷/۲۵ |
| Fe | ۱/۱۶ | ۰/۳۸ | ۶/۰۰ | ۲/۲۵ | ۴۳/۸۷ | ۲۰/۶۳ |
| جمع | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ |

جدول ۵- نتایج حاصل از EDS پوشش DLC PACVD

| عنصر | لایه نیتروکربوره | | DLC | |
|------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | درصد وزنی (wt%) | درصد اتمی (at%) | درصد وزنی (wt%) | درصد اتمی (at%) |
| C | ۵۶/۵۳ | ۷۵/۳۰ | ۸۳/۱۷ | ۹۰/۵۵ |
| O | ۱۶/۸۲ | ۱۶/۸۲ | ۹/۴۴ | ۷/۷۲ |
| Si | ۰/۸۷ | ۰/۴۹ | ۷/۳۹ | ناچیز |
| Fe | ۲۵/۷۸ | ۷/۳۹ | ۷/۳۹ | ۱/۷۳ |
| جمع | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰۰/۰۰ |

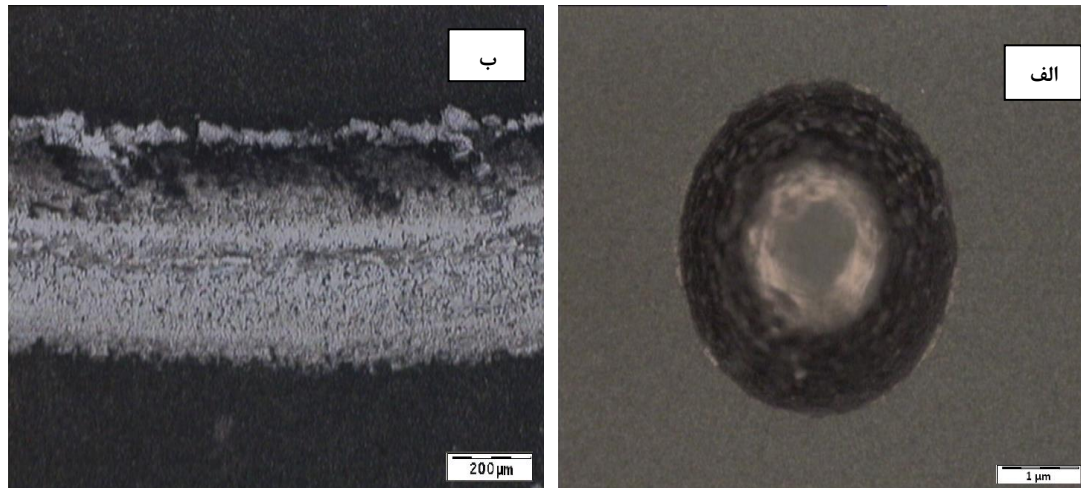
زبری سنجی

نتایج زبری سنجی به ترتیب برای پوشش‌های PACVD -N2-DLC و DLC PVD مقادیر ۰/۱۲۶ و ۰/۱۳۷ میکرون به دست آمد. از آن جایی که در روش PVD تامین بهتر انرژی لازم برای حرکت اتم‌ها به شرایط مطلوب‌تر نفوذ در دماهای بالا مربوط می‌شود، ذرات با زبری سطحی بالاتری تشکیل شده و به دلیل خاصیت روش قوس کاتدی، ماکروذرات روی سطح نشست‌اند و زبری سطحی را افزایش داده‌اند. در پوشش ایجاد شده به روش PACVD، به دلیل حضور سیلیسیوم درون پوشش، جوانه‌زنی پیش‌تر انجام شده و دانه‌های جدید بیشتری روی سطح نمونه تشکیل شده‌اند. این دانه‌ها از رشد دانه‌های قبلی جلوگیری کرده و باعث شده که ساختاری با دانه‌های بسیار ریز تشکیل شود. این دانه‌های کوچک سبب کاش زبری سطح شده‌اند.

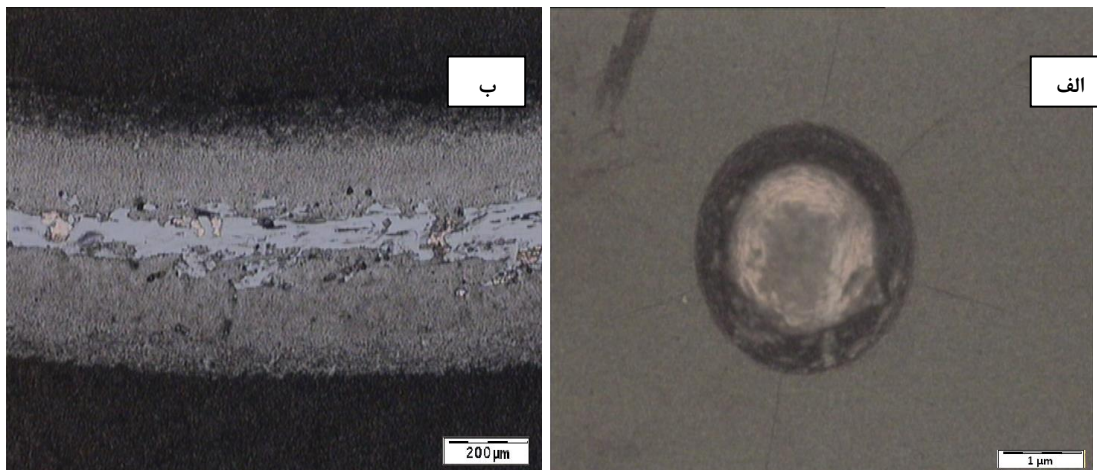
ارزیابی چسبندگی

شکل (۱۳- الف) نشانگر اثر فرورونده سختی سنجی راکول C است که برای اندازه‌گیری کیفی چسبندگی پوشش، طبق استاندارد VDI3198 و در بار ۱۵۰ کیلوگرم (ماکرو) انجام شده است و شکل (۱۳- ب) تصویر خراش حاصل از آزمون چسبندگی اسکرچ روی پوشش DLC-PVD را در بار ۲ نیوتون (میکرو) نشان می‌دهد. شکل (۱۴- الف) نیز نشانگر اثر حاصل از آزمون راکول و شکل (۱۴- ب) خراش حاصل از آزمون اسکرچ برای پوشش DLC PACVD می‌باشد.

طبق تصاویر، در تمامی نمونه‌ها چسبندگی مناسب پوشش به زیرلایه دیده می‌شود. در نمونه PACVD اطراف اثر فرورونده راکول بر اثر تغییر فرم پلاستیک زیرلایه، تنش فشاری زیادی به پوشش وارد شده به همین دلیل وجود تنش فشاری اولیه درون پوشش، باعث تجمع تنش فشاری پس از اعمال فرورونده شده و موجب ایجاد ترک و چروک روی پوشش و در نتیجه جدا شدن پوشش از سطح شده است؛ اما طبق کلاس‌بندی راکول، این پوشش در کلاس HF3 قرار گرفته و قابل قبول است. مطابق با تصاویر دیده می‌شود که با افزایش میزان پیوندهای sp^3 ، میزان کندی پوشش در اطراف اثر فرورونده کاهش یافته است. بنابراین همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، میزان پوسته‌ای شدن پوشش DLC PVD نسبت به پوشش PACVD -N2-DLC کم‌تر است. چسبندگی عالی پوشش Ti-Cr-DLC PVD به زیرلایه به دلیل حضور لایه نیتروکربوره و لایه میانی TiCrAIN می‌باشد که گرادیان غلظتی عناصر و گرادیان سختی بین پوشش DLC و زیرلایه فولادی را به حداقل رسانده‌اند. از طرفی ضخامت پوشش در این روش کم‌تر از پوشش حاصل از روش PACVD بوده است و در نتیجه تنش داخلی کم‌تر پوشش منتهی به چسبندگی مناسب این پوشش شده است. بمباران زیرلایه توسط ذرات پرانرژی‌تر در یک محیط پلاسمایی یکنواخت و پر قدرت و حضور ولتاژ بایاس اعمالی به زیرلایه نیز در چسبندگی عالی این پوشش تاثیر گذار بوده است.



شکل ۱۳- الف) تصویر حاصل از اثر فرورونده راکول در آزمون VDI3198 و ب) تصویر خراش حاصل از آزمون اسکرچ برای پوشش PVD DLC



شکل ۱۴- الف) تصویر حاصل از اثر فرورونده راکول در آزمون VDI3198 و ب) تصویر خراش حاصل از آزمون اسکرچ پوشش PACVD DLC

به دلیل کم بودن ضخامت پوشش‌ها تا مسافت کمی پایدار بوده‌اند. همان‌گونه که در شکل (۱۶) نشان داده شده است تا مسافت ۶۰۰ متر پوشش PVD DLC کاملاً باقی مانده است و دارای ضریب اصطکاک پایدار حدود ۰/۰۳۲ می‌باشد در حالی که پوشش‌های PACVD پس از مسافتی دچار سایش شده و از بین رفته‌اند.

در مقایسه رفتار سایشی پوشش‌های حاصل از دو روش PVD و PACVD می‌توان به عوامل مختلف دخیل اشاره نمود. سختی، ضخامت پوشش، اندازه ذرات و زبری سطحی پوشش از مهم‌ترین این عوامل است.

پوشش PVD DLC به دلیل سختی بالا و چسبندگی بسیار مناسب دارای رفتار سایشی بهتر نسبت به پوشش‌های ایجاد شده به روش PACVD بوده است. از

بررسی رفتار سایشی - اصطکاکی

به منظور ارزیابی رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها، آزمون سایش پین روی دیسک در بار ۲۰۰ گرم انجام شد. شکل (۱۵) نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایش پوشش PACVD-N₂ را نشان می‌دهد. این نمودار شباهت زیادی به نمودار ضخامت پوشش دارد. مشاهده می‌شود که این پوشش تا مسافت ۳۵۰ متر پایدار بوده و پس از آن که قسمتی از پوشش از بین رفته و پین با سطح فولاد تماس یافته و الگوی سایشی تغییر پیدا کرده است؛ بنابراین ضریب اصطکاک در ابتدا به دلیل زبری سطحی کم پوشش و تشکیل SiO₂ روی سطح، حداقل بوده و سپس با از بین رفتن لایه اکسید سیلیسیوم، ضریب اصطکاک افزایش یافته است. نکته قابل توجه آن است که

به زیرلایه به دلیل حضور لایه نیتروکربوره و لایه میانی TiCrAIN می باشد که گرادیان غلظتی عناصر و گرادیان سختی بین پوشش DLC و زیرلایه فولادی را به حداقل رسانده اند. از طرفی ضخامت پوشش در این روش کم تر از پوشش حاصل از روش PACVD بوده و در نتیجه تنش داخلی کم تر پوشش منتهی به چسبندگی مناسب این پوشش شده است.

۴- پوشش DLC ایجاد شده به روش PVD دارای مقاومت به سایش بیشینه بود که این موضوع به دلیل سختی بالا، چسبندگی عالی پوشش به زیرلایه و حضور کاربدهای کروم و تیتانیوم درون پوشش بوده است. پوشش PACVD DLC در ابتدا به دلیل زبری سطحی کم پوشش و تشکیل SiO_2 روی سطح ضریب اصطکاک پایین نشان داد و سپس با حذف این لایه اکسیدی، پوشش تخریب شد. به طور کلی نتایج نشان داد که پوشش DLC با خاصیت خودروانکاری، ضریب اصطکاک قطعه را تا حد زیادی کاهش می دهد.

طراحی چنین سیستم پوششی روی فولاد st37 تاکنون انجام نشده و می تواند در لوله های نفت و گاز و هر نوع کاربردی که اصطکاک روی قطعات زیاد است، مورد استفاده قرار گیرد.

فهرست علائم

SCCM نرخ شارگازها (cm^3/min)

I شدت پیک در طیف رامان

ω عدد موج پیک در طیف رامان

سپاس گذاری

در راستای انجام این تحقیق وظیفه خود می دانم که از آزمایشگاه های دانشگاه تربیت مدرس، شرکت مهندسی سطح سوین پلاسما، شرکت کفا و مجموعه متالورژی رازی کمال تشکر و قدردانی را به عمل آورم.

طرفی حضور کاربدهای کروم و تیتانیوم در این پوشش، در کاهش ضریب اصطکاک نقش به سزایی داشته است. نتایج طیف سنجی رامان نیز اثبات کننده حضور مقدار زیادی پیوندهای sp^3 در این پوشش بود که در حین فرآیند سایش به پیوندهای sp^2 (گرافیت) تبدیل شده و حرکت پین روی پوشش با سهولت انجام شده است. (مطابق با نتایج پژوهش پی^۱ [۲۸])

شکل (۱۷) و (۱۸) نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی شیار سایشی حاصل از آزمون پین روی دیسک را، به ترتیب برای دو پوشش PACVD N_2 -DLC و DLC PVD نشان می دهد. پهنای شیار سایشی بیش تر در پوشش PACVD و کندگی بیش تر پوشش در اطراف شیار نسبت به پوشش PVD، به وضوح بیانگر خواص سایشی مطلوب تر پوشش ایجاد شده به روش PVD است.

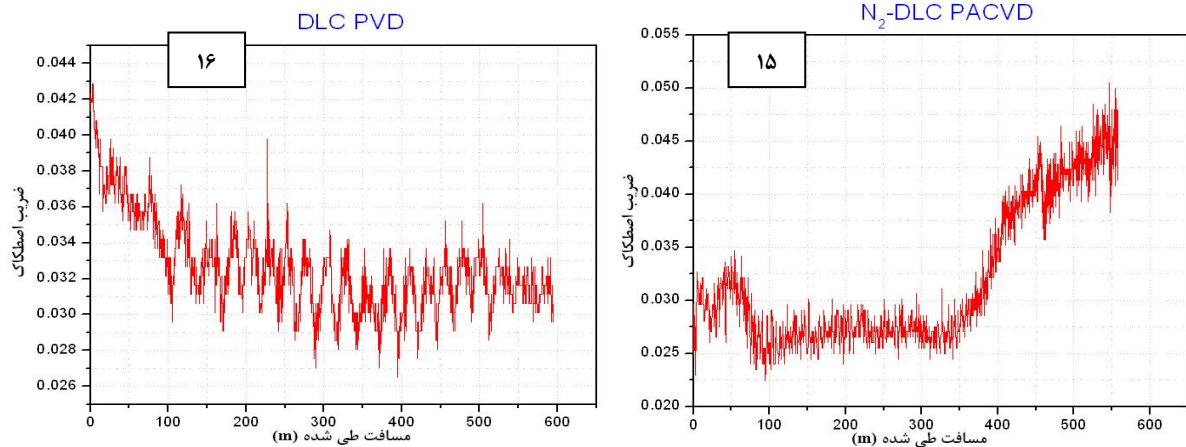
نتیجه گیری

در این تحقیق فولاد st37 به دلیل قیمت پایین و کاربرد در صنایع مختلف، مورد استفاده قرار گرفت. پوشش های نانوساختار DLC به روش PACVD و PVD روی فولاد مذکور ایجاد شدند و به منظور ارزیابی خواص فیزیکی، مکانیکی و تریبولوژیکی تحت آزمون های مختلف قرار گرفتند. نتایج به دست آمده به شرح ذیل است:

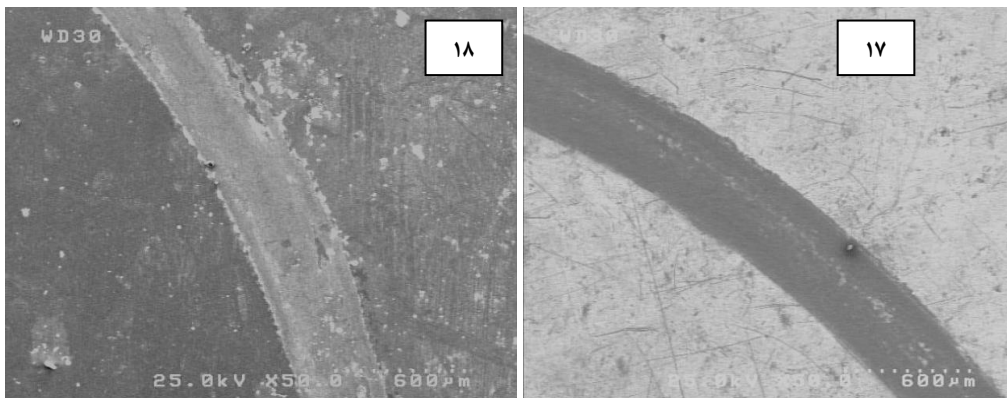
۱- نتایج طیف سنجی رامان و آنالیز EDS نشان داد که پوشش DLC PVD از نوع Ti-Cr-DLC و پوشش DLC PACVD از نوع Si-DLC بوده است.

۲- سختی بالاتر پوشش نانوساختار DLC PVD نسبت به پوشش نانوساختار DLC PACVD متأثر از اندازه دانه های کم تر و میزان پیوندهای sp^3 بیش تر این پوشش بوده است.

۳- نتایج آزمون های چسبندگی نشان داد که چسبندگی تمام پوشش های ایجاد شده به هر دو روش مناسب می باشد. چسبندگی عالی پوشش Ti-Cr-DLC PVD



شکل ۱۵- نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایشی پوشش N_2 -DLC PACVD. شکل ۱۶- نمودار ضریب اصطکاک بر حسب مسافت سایشی پوشش DLC PVD



شکل ۱۷- تصویر SEM شیپار سایشی حاصل از آزمون پین روی دیسک برای پوشش N_2 -DLC PACVD. شکل ۱۸- تصویر SEM شیپار سایشی حاصل از آزمون پین روی دیسک برای پوشش DLC PVD

References:

1-Bunshah, R.F., Handbook of Hard Coatings, Noyes Publications, ParkRidge, New Jersey, U.S.A, 1999.

2-Apachitei, I., Zhou, J., Walstock, T., Duszczuk, J., "Effect of Prioplasma Nitriding applied to a hot-work tool steel on the scratch-resistant properties of PACVD TiBN and TiCN Coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 2534-2539, 2006.

3-Stoiber, M., Wagner, J., Mitterer, C., Gammer, K., Hutter, H., Lugmair, C., Kullmer, R., "Plasma-Assisted Pre-Treatment for PACVD TiN Coatings on Tool steel, Surface and Coatings Technology", Vol. 174 -175, pp. 687-693, 2003.

4-Stoessel, H.C., Bunshah, F.R., Handbook of Hard Coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications, Elsevier, 1st edition, USA, Library of Congress, 2000.

- ۵- اسحاقی، اکبر، مجیری، فخرالدین، کرمی، اسماعیل، "ارزیابی لایه نازک کربن شبه الماسی اعمال شده به روش رسوب شیمیایی بخار تقویت شده با پلاسما بر عملکرد سلول خورشیدی سیلیکونی"، مجله مواد نوین، جلد ۴، شماره ۵، صفحات ۱۵۵-۱۶۴، ۱۳۹۴.
- 6-Trava-Airoldi, V.J., Bonetti, L.F., Capote, G., "DLC Film Properties Obtained by a Low Cost and Modified Pulsed-DC Discharge", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 272-276, 2007.
- 7-Chang, C.L., Wang, D.Y., "Microstructure and adhesion characteristics of diamond-like carbon films deposited on steel substrates", *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, pp. 1528_1534, 2001.
- 8-Wu, W.J., Pai, T.M., "Wear behavior of silicon-containing diamond-like carbon coatings", *Diamond and Related Material*, Vol. 7, pp. 1478-1484. 1998.
- 9-Dai, W., Ke, P., Wang, A., "Microstructure and property evolution of Cr-DLC films with different Cr content deposited by a hybrid beam technique", *Vol. 85, pp. 792-797, 2011.*
- 10-Zhang, S., Bui X.L., Jiang J, Li, X., "Microstructure and tribological properties of magnetron sputtered nc-TiC/a-C nanocomposite", *Surface Coating and Technology*, Vol. 198, pp. 206-211, 2005.
- ۱۱- سلیمی‌فر، سعید، داوودی، دانیال، سلحشور، سامان، لطفی، علیرضا، "بهبود خواص تریبولوژیکی فولاد ST37 با ایجاد لایه کامپوزیتی حاوی ذرات آلومینا به روش جوشکاری GTAW"، فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته، دوره ۴، شماره ۲، صفحات ۵۳-۶۱، ۱۳۹۴.
- 12-Taki, Y., Kitagawa, T., takai, O., "Preparation of diamond-like carbon thin films by shielded arc ion plating", *Journal of materials science letters*, Vol. 16, pp. 553-556, 1997.
- 13-Kamiya, M., Tanoue, H., Takikawa, H., "Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties", *Vacuum*, Vol. 83, pp. 510-514, 2009.
- 14-Anders, J., Diaz, J.W., AgerIII, R., "Thermal stability of amorphous hard carbon films produced by cathodic arc deposition", *Applied Physics Letters*, Vol. 71, pp. 3367-3369, 1997.
- 15- Robertson, J., Classification of diamond-like carbons, in: Donnet, C., Erdemir, A., *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, First edition, pp. 13-24, 2008.
- 16-Gavrilov, N.V., Mamaev, A.S., Plotnikov, S.A., Rubshtein, A.P., "Comparison testing of diamond-like a-C:H coatings prepared in plasma cathode-based gas discharge and ta-C coatings deposited by vacuum arc", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 4018-4024, 2010.
- 17-Ouyanga, J.H., Sasaki, Sh., Murakami, T., Zhou, Y., "Mechanical and unlubricated tribological properties of titanium-containing diamond-like carbon coatings", *Wear*, Vol. 266, pp. 96-102, 2009.
- 18-Sánchez-López, J.C., Martínez-Martínez, D., Abad, M.D., Fernández, A., "Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 947-954, 2009.
- 19-Lin, J., Moore, J.J., Mishra, B., Pinkas, M., Sproul, W.D., "Syntheses and characterization of TiC/a:C composite coatings using pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS)", *Thin Solid Films*, Vol. 517,

pp. 1131-1135, 2008.

20-Mittal K.L., Adhesion measurement of thin films, thick films and bulk coatings, 1st edition, Philadelphia, American Society for testing and Materials, pp. 1-5, 1976.

21-W. Heinke, W., Leyland, A., Matthews, A., Berg, G., "Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests", Thin Solid Films, Vol. 270, pp. 431-438, 1995.

22- Ashrafizadeh F., "Adhesion evaluation of PVD coatings to aluminium substrate", Vol. 130, pp. 186-194, 2000.

23-Rabertson, J., "Diamond-Like Amorphous Carbon", Material Science and Engineering, Vol. 37, pp. 129-281, 2002.

24-Ferrari, A.C., Robertson, J., "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon",

Physical Review B, Vol. 61, pp. 15-20, 2000.

25-Ferrari, A.C., Robertson, J., "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon", Physical Review B, Vol. 64, pp. 7-15, 2001.

26-Zhao, J.F., Lemoine, P., "study of microstructure and nanomechanical properties of silicon incorporated DLC films deposited on silicon substrates", Diamond and Related Materials, Vol. 10, pp. 1070_1075, 2001.

27-Cavaleiro, A., De Hosson, J.Th.M., Nanostructured Coatings: Microstructure of Diamond like Carbon Multilayers, Lockwood, D.J., second edition, National Research Council of Canada, Ontario, Canada, 2006.

28-Pei, Y.T., Galvan, D., De Hosson, J.Th., "Nanostructure and properties of TiC/a-C:H composite coatings", Acta Materialia, Vol. 53, pp. 4505-4521, 2005.

