



Universitatea
Transilvania
din Braşov

ŞCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ

Facultatea Ştiinţa şi ingineria materialelor

Ing. Dorin-Ioan FELDIOREAN

**Cercetări privind influenţa tratamentului termic sau termochimic al
substratului asupra proprietăţilor mecanice şi tribologice ale
depunerilor de tip Diamond-like carbon**

**Research on the influence of heat or thermochemical treatment of
substrate on the mechanical and tribological properties of
Diamond-like carbon coatings**

REZUMAT / ABSTRACT

Conducător ştiinţific

Prof.dr.ing. Mircea Horia ȚIEREAN

BRAŞOV, 2019

D-lui (D-nei)

COMPONENȚA

Comisiei de doctorat

Numită prin ordinul Rectorului Universității Transilvania din Brașov

Nr. 10000 din 24.07.2019

PREȘEDINTE: Prof.dr.ing. Teodor MACHEDON PISU, Universitatea Transilvania din Brașov

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: Prof.dr.ing. Mircea Horia ȚIEREAN, Universitatea Transilvania din Brașov

REFERENȚI: Prof.dr.ing. Petrică VIZUREANU, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași
Prof.dr.ing. Zoltán KOLOZSVÁRY, Universitatea Sapienția Târgu Mureș
Prof.dr.ing. Daniel MUNTEANU, Universitatea Transilvania din Brașov

Data, ora și locul susținerii publice a tezei de doctorat:

Data 20.09.2019, ora 11:00, sala II6.

Eventualele aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării vă rugăm să le transmiteți în timp util, pe adresa: dorin.feldiorean@unitbv.ro

Totodată vă invităm să luați parte la ședința publică de susținere a tezei de doctorat.

Vă mulțumim.

CUPRINS

	Pg. teza	Pg. rezumat
INTRODUCERE.....	4	7
CAPITOL 1 STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PRIVIND DEPUNERILE DLC.....	6	9
1.1 Depunerea straturilor subțiri de tip DLC (Diamond-Like Carbon).....	6	9
1.2 Morfologia straturilor DLC.....	7	9
1.3 Proprietățile mecanice și tribologice ale straturilor subțiri de tip DLC.....	9	11
1.4 Concluzii.....	19	12
CAPITOL 2 APLICAȚIE PRACTICĂ ȘI OBIECTIVE.....	20	13
2.1 Graiferul mașinii de cusut industriale.....	20	13
2.2 Materiale utilizate la fabricarea graiferului mașinii de cusut industriale.....	22	15
2.3 Obiectivele tezei de doctorat.....	23	15
CAPITOL 3 MATERIALE ȘI METODE.....	25	17
3.1 Tratamentul termic/termochimic inițial.....	25	17
3.1.1 Materiale și procedee de tratament termic utilizate.....	25	17
3.1.2 Călirea.....	26	17
3.1.3 Cementarea.....	28	18
3.1.4 Rezultate experimentale obținute după tratamentul termic/termochimic inițial.....	30	19
3.1.5 Concluzii.....	32	19
3.2 Depunerea stratului de diamant amorf (DLC).....	32	20
3.3 Evaluarea caracteristicilor morfologice și topografice ale straturilor subțiri.....	37	21
3.3.1 Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	37	-
3.3.2 Microscopia de forță atomică (AFM).....	38	-
3.3.3 Caracterizarea structurii depunerilor DLC prin difracția radiațiilor X.....	40	-
3.4 Investigarea compoziției chimice a depunerilor DLC.....	42	21
3.4.1 Metodele Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) și Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA).....	42	-
3.4.2 Metoda spectroscopiei cu fotoelectroni de raze X (XPS).....	43	-
3.4.3 Spectroscopia Raman.....	44	-
3.5 Evaluarea aderenței la substrat.....	45	21
3.5.1 Metoda amprentării.....	45	-
3.5.2 Metoda zgârierii.....	46	-
3.6 Determinarea grosimii de strat DLC.....	47	22
3.7 Evaluarea durității straturilor subțiri DLC.....	49	22
3.8 Caracterizarea comportamentului la uzură.....	50	22
CAPITOL 4 CARACTERIZAREA DEPUNERILOR DLC PE SUBSTRATUL METALIC 16MnCr5.....	52	22
4.1 Evaluarea caracteristicilor morfologice și topografice ale straturilor subțiri.....	52	22
4.1.1 Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	52	22
4.1.2 Microscopia de forță atomică (AFM).....	53	23
4.1.3 Caracterizarea structurii depunerilor DLC prin difracția radiațiilor X.....	55	25
4.2 Investigarea compoziției chimice a depunerilor DLC.....	56	25

4.2.1 Metodele Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) și Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)	56	25
4.2.2 Metoda spectroscopiei cu fotoelectroni de raze X (XPS)	57	27
4.2.3 Metoda spectroscopiei Raman	61	30
4.3 Evaluarea aderenței la substrat	63	30
4.3.1 Metoda amprentării	63	30
4.3.2 Metoda zgârierii	64	31
4.4 Determinarea grosimii de strat DLC	66	32
4.5 Evaluarea durității straturilor subțiri DLC	67	33
4.6 Caracterizarea comportamentului la uzură	69	34
4.7 Concluzii	71	35
CAPITOL 5 CARACTERIZAREA DEPURERILOR DLC PE SUBSTRATUL METALIC 100Cr6	74	37
5.1 Evaluarea caracteristicilor morfologice și topografice ale straturilor subțiri	74	37
5.1.1 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	74	37
5.1.2 Microscopia de forță atomică (AFM)	75	38
5.1.3 Caracterizarea structurii depunerilor DLC prin difracția radiațiilor X	77	40
5.2 Investigarea compoziției chimice a depunerilor DLC	78	41
5.2.1 Metodele Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) și Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)	78	41
5.2.2 Metoda spectroscopiei Raman	80	42
5.3 Evaluarea aderenței la substrat	82	43
5.3.1 Metoda amprentării	82	43
5.3.2 Metoda zgârierii	82	44
5.4 Determinarea grosimii de strat DLC	84	45
5.5 Evaluarea durității straturilor subțiri DLC	86	45
5.6 Caracterizarea comportamentului la uzură	92	48
5.7 Concluzii	93	49
CAPITOL 6 CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DISEMINAREA REZULTATELOR. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE	97	51
6.1 Concluzii finale	97	51
6.2 Contribuții originale	100	54
6.3 Direcții viitoare de cercetare	101	54
6.4 Diseminarea rezultatelor	101	55
BIBLIOGRAFIE	103	56
Rezumat (română /engleză)	110	60
Curriculum vitae (română /engleză)	111	61

CONTENTS

	Pg. teza	Pg. rezumat
INTRODUCTION.....	4	7
CHAPTER 1 STATE OF ART REGARDING THE DLC COATING	6	9
1.1 Synthesis of DLC (Diamond Like Carbon) thin layers.....	6	9
1.2 Morphology of DLC layers.....	7	9
1.3 Mechanical and tribological properties of DLC thin layers type.....	9	11
1.4 Conclusions.....	19	12
CHAPTER 2 PRACTICAL APPLICATION AND OBJECTIVES.....	20	13
2.1 The hook of the industrial sewing machine.....	20	13
2.2 Materials used in the manufacture of industrial sewing machine hook.....	22	15
2.3 Objectives of the PhD thesis.....	23	15
CHAPTER 3 MATERIALS AND METHODS.....	25	17
3.1 Initial heat / thermochemical treatment.....	25	17
3.1.1 Materials and heat treatments.....	25	17
3.1.2 Hardening.....	26	17
3.1.3 Carburizing.....	28	18
3.1.4 Experimental results obtained after initial heat/thermochemical treatment.....	30	19
3.1.5 Conclusions.....	32	19
3.2 The deposition of the amorphous diamond layer (DLC).....	32	20
3.3 Evaluation of the morphological and topographic features of the thin layers.....	37	21
3.3.1 Electronic scanning microscopy (SEM).....	37	-
3.3.2 Atomic force microscopy (AFM).....	38	-
3.3.3 Characterization of DLC deposition structure by X-ray diffraction.....	40	-
3.4 Investigation of the chemical composition of DLC depositions.....	42	21
3.4.1 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and elastic recoil detection analysis (ERDA) methods.....	42	-
3.4.2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method.....	43	-
3.4.3 Raman spectroscopy.....	44	-
3.5 Evaluation of adhesion to the substrate.....	45	21
3.5.1 Indentation method.....	45	-
3.5.2 Micro scratch testing method.....	46	-
3.6 Determination of DLC layer thickness.....	47	22
3.7 Hardness evaluation of the DLC thin layers.....	49	22
3.8 Characterization of wear behavior.....	50	22
CHAPTER 4 CHARACTERIZATION OF DLC DEPOSITIONS ON METALLIC SUBSTRATE 16MnCr5.....	52	22
4.1 Evaluation of the morphological and topographical features of the thin layers.....	52	22
4.1.1 Electronic scanning microscopy (SEM).....	52	22
4.1.2 Atomic force microscopy (AFM).....	53	23
4.1.3 Characterization of DLC depositions structure by X-ray diffraction.....	55	25
4.2 Investigation of the chemical composition of DLC depositions.....	56	25

4.2.1 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and elastic recoil detection analysis (ERDA) methods.....	56	25
4.2.2 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method.....	57	27
4.2.3 Raman spectroscopy method.....	61	30
4.3 Evaluation of adhesion to the substrate.....	63	30
4.3.1 Indentation method.....	63	30
4.3.2 Micro scratch testing method.....	64	31
4.4 Determination of DLC layer thickness.....	66	32
4.5 Hardness evaluation of the DLC thin layers.....	67	33
4.6 Characterization of wear behavior.....	69	34
4.7 Conclusions.....	71	35
CHAPTER 5 CHARACTERIZATION OF DLC DEPOSITIONS ON METALLIC SUBSTRATE 100Cr6.....	74	37
5.1 Evaluation of the morphological and topographical features of the thin layers.....	74	37
5.1.1 Electronic scanning microscopy (SEM).....	74	37
5.1.2 Atomic force microscopy (AFM).....	75	38
5.1.3 Characterization of DLC depositions structure by X-ray diffraction.....	77	40
5.2 Investigation of the chemical composition of DLC depositions.....	78	41
5.2.1 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and elastic recoil detection analysis (ERDA) methods.....	78	41
5.2.2 Raman spectroscopy method.....	80	42
5.3 Evaluation of adhesion to the substrate.....	82	43
5.3.1 Indentation method.....	82	43
5.3.2 Micro scratch testing method.....	82	44
5.4 Determination of DLC layer thickness.....	84	45
5.5 Hardness evaluation of the DLC thin layers.....	86	45
5.6 Characterization of wear behavior.....	92	48
5.7 Conclusions.....	93	49
CHAPTER 6. FINAL CONCLUSIONS. ORIGINAL CONTRIBUTIONS. DISSEMINATION OF RESULTS. FUTURE RESEARCH DIRECTIONS.....	97	51
6.1 Final conclusions.....	97	51
6.2 Original contributions.....	100	54
6.3 Future research directions.....	101	54
6.4 Dissemination of results.....	101	55
REFERENCES.....	103	56
Abstract (romanian/english).....	110	60
Curriculum vitae (romanian/english).....	111	61

INTRODUCERE

În ultimele decenii au fost descoperite o multitudine de materiale speciale, materiale compozite și au fost dezvoltate tehnologii de prelucrare avansate care asigură o calitate foarte bună a suprafețelor din punct de vedere al rugozității. Nu trebuie uitați și lubrifiantii care diminuează semnificativ frecarea și implicit uzarea. O pondere covârșitoare o au însă și în prezent piesele executate din oțel, indiferent de ce domeniu vorbim, industrie (cu toate ramurile ei), agricultură, medicină etc.

Pentru obținerea unor calități mecanice și tribologice superioare ale pieselor, în industria constructoare de mașini au fost și sunt utilizate în continuare tratamentele termice și termochimice. Neajunsurile pe care aceste tehnologii le au sunt: mari consumatoare de energie, durată de proces mare, abateri dimensionale, necesită operații ulterioare de finisare.

În ultimii ani acoperirile cu un strat amorf *Diamond-like carbon* (DLC), suscită un interes ridicat atât în cercetare cât și în practica industrială peste tot în lume. Acestea pot fi considerate în unele cazuri drept alternative la procedeele de tratament termic și termochimic convenționale. Proprietățile tribologice deosebite, coeficientul de frecare redus, duritatea mare, rezistența la coroziune ridicată, calitatea foarte bună a suprafeței, precum și caracteristica sa unică de a proteja și suprafața de frecare opusă prin formarea unui film de transfer (film tribologic) [23], fac ca DLC să se diferențieze de celelalte tipuri de acoperiri cu straturi dure și să devină mai atractiv în aplicațiile industriale.

Finalizarea tezei de doctorat, rezultat al anilor de studiu, documentare și cercetări experimentale, constituie pentru mine un prilej plăcut de a aduce calde mulțumiri și de a-mi exprima recunoștința față de domnul prof.dr.ing. Mircea Horia Țierean pentru sollicitudinea, sprijinul, competența și profesionalismul cu care m-a îndrumat în calitate de conducător științific pe tot parcursul perioadei de pregătire, realizare și finalizare a acestui demers. Pe lângă aceste preocupări, dialogul permanent purtat cu Dânsul mi-a dat de fiecare dată încrederea că voi putea duce la bun sfârșit această lucrare.

În aceste momente recunoștința mea se îndreaptă către:

- Colectivului din comisia de îndrumare, doamna conf.dr.ing. Liana Sanda Balteș, domnul prof.dr.ing. Daniel Munteanu și domnul conf.dr.ing. Arthur Olah pentru sfaturile pertinente și modul în care m-au susținut pe tot parcursul studiilor doctorale;
- Domnul șef lucr.dr.ing. Daniel Cristea sub îndrumarea căruia în cadrul Institutului de Cercetare - Dezvoltare al Universității Transilvania din Brașov au fost realizate determinările de aderență, grosime de strat, duritate și comportament tribologic a depunerilor DLC, doresc să-i mulțumesc pentru profesionalismul, deschiderea, amabilitatea și susținerea morală acordată;
- Domnul prof.dr.ing. Zoltán Kolozsváry, care atât pe parcursul activității mele profesionale cât și a perioadei de elaborare a tezei de doctorat mi-a împărtășit din cunoștințele și experiențele sale, constituind pentru mine un model de urmat;
- Domnul prof.asist.dr.fiz. Luís António Carvalho Gachineiro da Cunha și doamna prof.asist.dr.fiz. Cacilda Maria Lima de Moura din cadrul Departamentului de Fizică al Universității Minho, Portugalia, domnul dr.fiz. Nuno Pessoa Barradas și domnul dr.fiz. Eduardo Alves de la Institutul Superior Tehnic, Universitatea Tehnică din Lisabona, Portugalia, domnul CSI Valentin Crăciun din cadrul Departamentului Laseri al Institutului National de

Fizica Laserilor, Plasmei și Radiațiilor, Măgurele, domnul CS Alexandru Marin de la Institutul de Cercetări Nucleare Pitești sub îndrumarea căroră au fost caracterizate straturile subțiri din punct de vedere chimic;

- Doamna CSI Doina Crăciun din cadrul Departamentului Laseri al Institutului National de Fizica Laserilor, Plasmei si Radiațiilor, Măgurele, doamna CSIII Marcela Socol de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Materialelor și domnul dr.ing. Jakob-Farkas László din cadrul Universității Sapiența, Târgu Mureș, sub îndrumarea căroră s-a realizat caracterizarea morfologică și topografică a depunerilor;
- Domnul Uwe Krömke din laboratorul Dürkopp Adler AG, Bielefeld, Germania și doamna Szilágyi Antonella din cadrul laboratorului de analize chimice și încercări mecanice a S.C. Plasmaterm S.A., Târgu-Mureș pentru promptitudine, amabilitate și profesionalismul cu care m-au îndrumat în realizarea analizelor metalografice ale substratului metalic;
- Domnul dr.ing. Stavros Kouptsidis din cadrul firmei Wolf Beschichtungstechnologie GmbH Bruchmühlbach-Miesau, Germania, care a făcut posibilă sinteza straturilor subțiri DLC;
- Doresc să mulțumesc în mod special familiei: soției și fiicei mele pentru dragostea, înțelegerea, susținerea morală, și încrederea acordată pe tot parcursul anilor de pregătire; o perioadă mai încărcată în care poate lipsa mea din mijlocul familiei s-a făcut simțită;
- Doresc să mulțumesc mamei mele care mi-a dat încredere, m-a susținut și încurajat neîncetat;
- Nu în ultimul rând doresc să aduc mulțumiri conducerii firmei S.C. Dürkopp Adler S.R.L., domnului administrator Johann Hermann și domnului director de producție domnul Helmut Reddig, cât și colegilor din cadrul secției de tratamente termice pentru sprijinul și înțelegerea pe care mi le-au acordat.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PRIVIND DEPUNERILE DLC

1.1. Depunerea straturilor subțiri de tip DLC (Diamond-Like Carbon)

Datorită gamei largi de aplicații pe care-l au, un domeniu în plină dezvoltare îl constituie astăzi depunerile de straturi subțiri. Aceste straturi nu depășesc grosimi de 10 microni și au aplicații în metalurgie, microelectronică, aeronautică, industria auto, tehnică medicală, mecanică fină, ambalaje pentru medicamente sau alimente etc. Acestea au rol de protecție, de durificare, tribologic, reflectorizant, decorativ.

Tehnologiile utilizate pentru a depune un strat foarte subțire de material pe un substrat sunt PVD (Physical Vapor Deposition) și CVD (Chemical Vapor Deposition). CVD și PVD au un spectru foarte larg de tehnologii specifice. Procesele reale pot fi diferite, astfel că prin modificarea parametrilor de proces se pot crea straturi cu structuri și proprietăți diferite în funcție de rezultatul dorit [4,5,6,15,19,22,24,31,52,54,91].

Obținerea straturilor subțiri prin depunere chimică din fază de vapori (CVD) poate fi: cu activare termică, activare cu plasmă (PA-CVD), activare cu laser. Ulterior au fost dezvoltate tehnologii de depunere prin metode fizice din fază de vapori (PVD).

O aplicație a acestor tehnologii de depunere a straturilor subțiri este "Diamond-like carbon" (DLC). Acesta este numele general agreat pentru acoperirea cu straturi dure din carbon. Proprietățile acestui tip de strat sunt comparabile cu cele ale diamantului natural din punct de vedere a durtății, rezistenței la frecare, abraziune, oxidare tribologică, rezistenței la coroziune etc [11,35,59]. Stratul de acoperire suportă presiuni de suprafață, care în condiții normale ar conduce imediat la gripare și la suduri la rece. Pierderile prin frecare se reduc la minim. Buna rezistență la coroziune protejează substratul (piesa) de distrugere.

1.2. Morfologia straturilor DLC

Carbonul cristalizează în două forme alotropice mult diferite una față de cealaltă: diamantul și grafitul. Există și sub formă de cărbuni cu structură asemănătoare cu a grafitului. Atomul de carbon se află poziționat în grupa a IV-a a sistemului periodic al elementelor și are patru electroni de valență, cu care poate realiza legături chimice covalente simple de tip σ cu atomii vecini, atunci când se întrepătrund orbitali de tip s, sau orbitali de tip s cu orbitali de tip p.

Repartiția celor 6 electroni din învelișul atomului de carbon este următoarea: pe primul strat sunt 2 electroni care ocupă orbitalul $1s^2$, iar pe al doilea strat sunt doi electroni cu spin opus care ocupă orbitalul $2s^2$, ceilalți doi electroni cu spin paralel ocupând orbitalii $2p^x$ și $2p^y$. Teoretic cei doi electroni plasați pe orbitalul 2p trebuie să confere un caracter bivalent legăturilor chimice, în realitate electronii plasați pe orbitalii superiori 2s și 2p se pot repartiza pe orbitali atomici hibridi de tip sp. Saltul electronilor de pe orbitalul s la nivelul sp se realizează cu ajutorul unei energii de promovare. Astfel atomul de carbon devine tetravalent și poate să prezinte trei tipuri de legături chimice la care participă orbitali de tip s și orbitali de tip p:

- Hibridizarea sp^3** când un orbital s se combină cu 3 orbitali p și formează patru orbitali sp^3 , atomii de carbon ocupând vârfurile unui tetraedru cu unghiul dintre axele a doi orbitali de $109^\circ 28'$ (figura 1.1);
- Hibridizarea sp^2** când un orbital s se combină cu 2 orbitali p și formează 3 orbitali sp^2 , atomii de carbon ocupând vârfurile unui triunghi cu unghiul dintre axele a doi orbitali de 120° (figura 1.2);
- Hibridizarea sp** când un orbital de tip s se combină cu un orbital de tip p și formează doi orbitali de tip sp , cu unghiul dintre axe de 180° (figura 1.3).

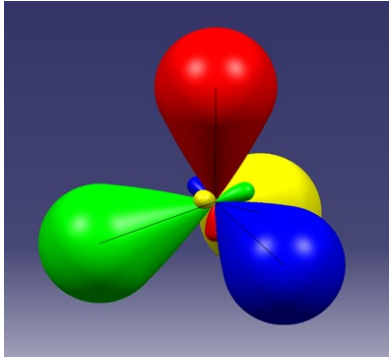


Figura 1.1 Hibridizarea sp^3

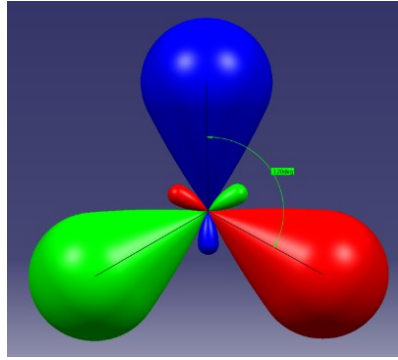


Figura 1.2 Hibridizarea sp^2

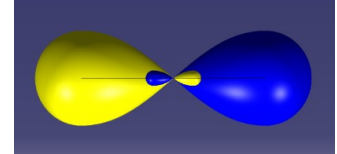


Figura 1.3 Hibridizarea sp

Cele două forme de cristalizare ale carbonului, grafitul și diamantul, corespund unor hibridizări de tip sp^3 pentru diamant, respectiv sp^2 pentru grafit.

Denumirea Diamond-like carbon a fost pentru prima dată folosită de Aisemberg și Chabot (1971) [3] pentru materialele carbonice amorfe depuse prin fascicul de ioni. Carbonul amorf este caracterizat de amestecul unor structuri de tip sp^2 cu structuri de tip sp^3 . Aceste structuri determina proprietățile fizice și chimice ale materialului. Prin modificarea parametrilor de proces pot fi create straturi cu proprietăți diferite în funcție de rezultatul dorit.

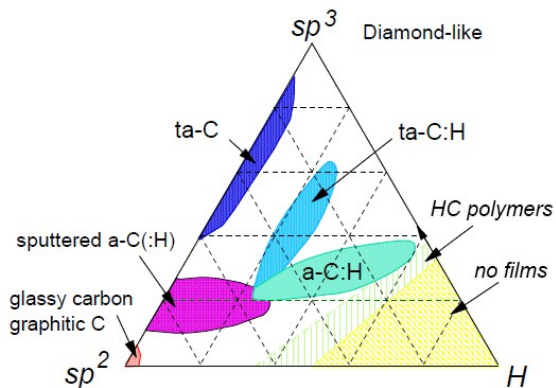


Figura 1.6 Diagrama ternară de faze a carbonului în funcție de legăturile sp^2 , sp^3 și conținutul de hidrogen a diferitelor forme de Diamond-like carbon (DLC) [63]

Folosind diagrama ternară de faze (figura 1.6) [63] se poate face o clasificare a straturilor subțiri de tip DLC depuse prin metodele CVD sau PVD. **Cercetarea din prezenta teză de doctorat se referă la domeniul magenta (sputtered a-C:H).** Stratul DLC nu are o structură cristalină, are mai degrabă o structură amorfă, fiind constituit din straturi alternante cubice și hexagonale dezordonate. Din acest motiv neexistând plan de separație, nu există nici riscul ca stratul DLC să se fisureze. Aceste straturi pot avea structuri și

proprietăți diferite, bazate tocmai pe această construcție a lor. Prin modificarea parametrilor de proces pot fi create straturi cu proprietăți diferite în funcție de rezultatul dorit. Stratul DLC formează legături ionice cu substratul, fiind în general foarte aderent. Materialul din substrat poate însă să influențeze puternic aceste legături.

1.3. Proprietățile mecanice și tribologice ale straturilor subțiri de tip DLC

În funcție de raportul structural al legăturilor sp^2 față de legăturile sp^3 întâlnim o varietate foarte mare de acoperiri DLC. Straturile DLC cu conținut preponderent sp^3 sunt foarte dure, având caracteristici tribologice excepționale, asemănându-se foarte mult cu diamantul. O proporție mai mare a legăturilor sp^2 face ca straturile să fie relativ moi și cu un comportament tribologic asemănător cu al grafitului.

De regulă, filmele pe bază de carbon prezintă o aderență scăzută la substrat, datorită tensiunilor interne ridicate și stabilității termice scăzute [12,31,37,49,50,71,73]. În consecință, mai multe abordări, cum ar fi inserarea straturilor intermediare de tranziție sau mai multe straturi între filme și substrat, procesele de difuzie sau dopaj au fost testate până în prezent [12,40,52,73].

A fost raportată influența dopajului cu diferite elemente (Si, Ti, W, Zr) asupra aspectului microstructural și a proprietăților mecanice și corozive a filmelor de carbon [39,46]. Guojia Ma și colaboratorii raportează o influență pozitivă a dopajului cu Ti și Zr asupra proprietăților filmelor pe bază de carbon produsă prin implantarea de ioni [46]. De asemenea, influența pozitivă a straturilor intermediare de Si, depuse la diferite temperaturi de prelucrare (100-550 °C) și timpi de depunere, asupra comportamentului tribologic al filmelor subțiri de carbon depuse pe oțel prin EC-PECVD a fost prezentată de Cemin și colaboratorii [15].

În ceea ce privește aderența acoperirilor pe substrat, a fost raportată creșterea forței critice necesare pentru cedarea filmului la temperaturi peste 300 °C. Comportamentul tribologic al filmelor subțiri de carbon depuse la diferite temperaturi (de la 100 la 500 °C) a fost prezentat de Salah și colaboratorii [61]. Autorii raportează creșterea rugozității ca rezultat al modificărilor morfologice semnificative în filmele subțiri datorate temperaturii de depunere, dimensiunea particulelor crescând de la 10 nm la 30 nm, ceea ce a determinat coeficienți de frecare și rate de uzură mai mari [61].

S-a demonstrat că aderența peliculei de carbon este îmbunătățită prin nitrurare [20,74]. Au fost efectuate teste privind efectul dopajului cu Cr asupra aderenței peliculei la substrat [18,36,38,61,68,75]. Wang Hong-mei și colaboratorii au folosit pulverizarea magnetron pentru a obține filme de carbon care conțin Ti sau Ti și Cr. Ei au arătat că cromul îmbunătățește duritatea, modulul de elasticitate și rugozitatea, dar reduce rezistența la uzură a filmelor [38]. Influența conținutului de Cr (care a variat de la 5 la 20 la%) asupra microstructurii și a proprietăților tribologice ale filmelor subțiri DLC-Cr (a: C-Me) a fost raportată de Gayathri și colaboratorii [36]. S-au obținut coeficienți de frecare mai buni pentru conținut scăzut de Cr, în timp ce o aderență mai mare a fost obținută la o concentrație mai mare de Cr. Conținutul optim de Cr a fost de 10 ÷ 15 % [36].

S-a demonstrat că stratul DLC prezintă o serie de proprietăți mecanice și tribologice intrinseci deosebite. Gangopahdyay A. și colaboratorii [33] au studiat potențialul stratului DLC de reducere a frecării, folosind standul de testare dinamică a supapelor de motor. Pe aceeași direcție, Mobaraka, H.M. și colaboratorii [47] au cercetat performanța tribologică a filmului DLC (a-C:H) lubrifiat cu ulei de rapiță. Rezultatele experimentale au demonstrat că în prezența uleiului de rapiță, cea mai mică valoare a coeficientului de frecare a fost atinsă în cazul cuplei de frecare a-C:H/a-C:H. Gao F. și colaboratorii [34] cercetând coeficientul de frecare și comportamentul la uzură a straturilor DLC hidrogenate au demonstrat că hidrogenul este elementul cheie al comportamentului foarte bun la frecare a straturilor DLC hidrogenate.

Ameliorarea proprietăților mecanice și a rezistenței la oboseală a oțelului inoxidabil austenitic JIS SUS316 (X5CrNiMo17-12-2) cu ajutorul tratamentelor de suprafață hibride a fost studiată de Morita T. și colaboratorii [48]. El a demonstrat în studiul său că printr-un tratament de suprafață combinat, constând într-un tratament preliminar de carburare în plasmă PC, urmat apoi de o acoperire DLC, rezistența la oboseala a oțelului poate fi îmbunătățită cu 53%. Paskvale S. și colaboratorii [56] au evaluat comparativ proprietățile tribologice ale straturilor duble Cr/DLC depuse prin placare ionică pe oțelul pentru rulmenți 100Cr6 cu o sursă de strat anodică liniară. Determinările tribologice au relevat faptul că acoperirile TiAlN/DLC prezintă o aderență mai bună la substrat, în schimb, straturile Cr/DLC se comportat mai bine din punctul de vedere al celorlalte proprietăți: rugozitate, rata de uzură, coeficient de frecare. Studiul tribologic comparativ, realizat de Yakabe F. și colaboratorii [78], între filmele DLC depuse prin metoda Plasma Chemical Vapour Deposition PCVD și TiN depuse prin metoda Plasma Vapour Deposition PVD pe substrat din oțel 20Cr4 cementat, călit și revenit CQT 20Cr4, a relevat faptul că rezistența în condiții de solicitări de contact de tip Hertzian de 3.0 GPa, a fost simțitor îmbunătățită prin depunerea DLC.

Waseem B. și colaboratorii [76] au demonstrat că aderența filmelor carbonice de tip DLC este influențată de proprietățile substratului din oțel pe care sunt depuse. Analizele microscopice efectuate pe eșantioane supuse testului prin zgâriere au condus la concluzia aderența la substrat variază direct proporțional cu duritatea substratului și adâncimea de penetrare este invers proporțională cu duritatea substratului. Textura suprafeței materialului folosit ca substrat influențează semnificativ rugozitatea Ra finală a stratului DLC. Fenomenul a fost raportat de Singh, R.K. și colaboratorii [67]. În cazul probelor cu rugozitate mică a substratului, după acoperire se observă o creștere a rugozității finale. Pe eșantioanele cu rugozitate Ra mai mare a substratului, filmul DLC depus conduce la o scădere a rugozității. Duminica și colaboratorii [22] au studiat influența multistraturilor Cr/CrN/(Cr,N) și Cr /Cr asupra îmbunătățirii aderenței stratului DLC (depus prin pulverizare magnetron) și asupra durității depunerii. Comparativ cu substratul din oțel, prezența DLC a redus rata de uzare de 65000 ori și a scăzut de 10 ori coeficientul de frecare.

1.4. Concluzii

În comparație cu alte tipuri de depuneri de straturi subțiri dure, acoperirile DLC sunt foarte diverse. Proprietățile acestor straturi sunt dependente de tehnologia de depunere CVD sau PVD și de raportul în care se regăsesc în strat legăturile sp , sp^2 , sp^3 , funcție de conținutul de hidrogen, etc. Studiile și cercetările experimentale de până acum, pun în evidență caracteristicile superioare mecanice și tribologice ale straturilor subțiri de tip DLC: duritate ridicată, rezistență la uzură în condiții de funcționare cu și fără lubrifiant, rezistență la oboseală, rezistență la abraziune și oxidare tribologică, coeficient de frecare redus.

Straturile DLC, care nu depășesc grosimi de 10 micrometri au aplicații în metalurgie, microelectronică, aeronautică, industria auto, tehnică medicală, mecanică fină, ambalaje pentru medicamente sau alimente etc., cu rol de protecție, de durificare, tribologic, reflectorizant, decorativ.

Așadar, tehnologiile moderne de acoperire cu straturi subțiri de tip DLC permit obținerea unor produse cu caracteristici de calitate ridicate: fiabilitate, performanțe ridicate în exploatare, reducerea impactului asupra mediului și economisirea resurselor.

CAPITOLUL 2. APLICAȚIE PRACTICĂ ȘI OBIECTIVE

2.1. Graiferul mașinii de cusut industriale

Subiectul acestei teze de doctorat a fost inspirat de actualul meu loc de muncă S.C. Dürkopp Adler S.R.L., Secția de Tratamente termice, unde unele dintre cele mai problematice repere sunt corpul graiferului și carcasa mosorelului, atât prin geometrie și dimensiuni, dar mai ales datorită solicitărilor la care sunt supuse în funcționare.

Graiferul mașinii de cusut (figura 2.1) are un rol important în formarea și realizarea cusăturilor. S-ar putea spune că este "inima" mașinii de cusut.

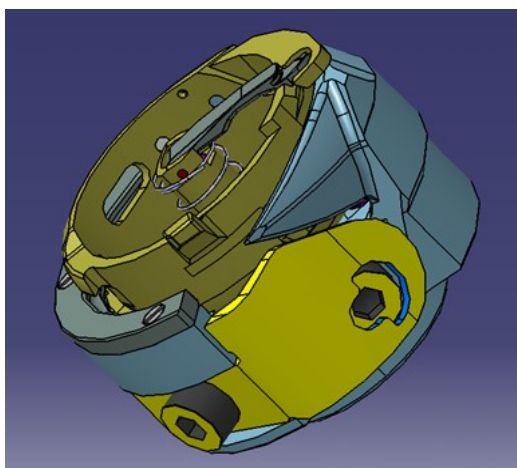


Figura 2.1 Graiferul rotativ

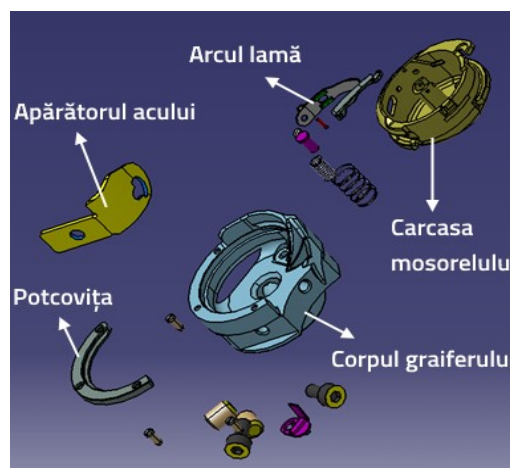


Figura 2.2 Graiferul rotativ – vedere explodată

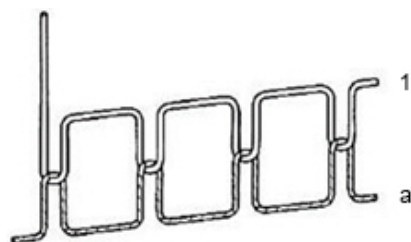


Figura 2.3 Cusătura de suveică (cusătura tip 301): 1 - firul de ață alimentat la ac; a – firul de ață alimentat la graifer [97]

Cele două fire de ață care formează cusătura: firul de ață superior alimentat la ac și cel inferior alimentat la graifer sunt împletite împreună. În timpul coaserii, acul mașinii de cusut coboară și străpunge materialul trăgând ața de cusut după el sub material. Pe măsură ce acul de cusut se ridică, ața de cusut formează o buclă, pe care ciocul corpului graifer care trece razant pe lângă ac, o prinde și formează astfel cusătura (figura 2.3).

Componentele graiferului care au cerințe de precizie ridicată în execuție (dimensională, de rugozitate a suprafeței, tratament termic etc.) și care de fapt au un rol important în funcționarea acestuia sunt: corpul graiferului (figura 2.4), carcasa mosorelului (bobinei) (figura 2.5), potcovița, apărătorul de ac și arcul lamă care are rol de tensionare a firului de ață (figura 2.2). În comparație cu graiferele oscilante, graiferele rotative funcționează mai rapid datorită mișcărilor lor specifice și implicit numărului mare de rotații pe care-l execută în timpul coaserii ~ 4000 rot/min în funcție de tipul mașinii de cusut. Fiecărei mișcări de pătrundere a acului de cusut în material îi corespund două rotații complete a graiferului.



Figura 2.4 Corpul graiferului rotativ

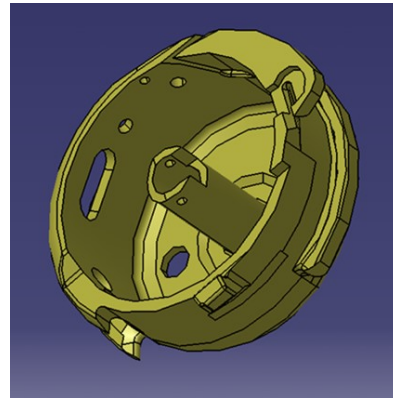


Figura 2.5 Carcasa mosorelului

Carcasa mosorelului (figura 2.5) este immobilizată de către opritorul graiferului, mișcarea de rotație în timpul coaserii o are corpul graiferului rotativ (figura 2.4), care este în contact cu carcasa mosorelului în zona pistei de transport a aței.

Corpul graifer este executat din oțel de rulmenți 100Cr6 (AISI 52100), iar carcasa mosorelului din oțel aliat pentru cementare 16MnCr5 (AISI 5115). Suprafețele acestor componente care intră în contact cu ața de cusut sunt tratate termic sau termochimic, sablate cu nisip fin sau perle de sticlă, tobuite, șlefuite "oglină" pentru a nu scămășa sau tăia firul. Distanța (jocul) dintre corpul graiferului și carcasa mosorelului în zona pistei de transport a aței trebuie să fie de aproximativ 0,04-0,06 mm.

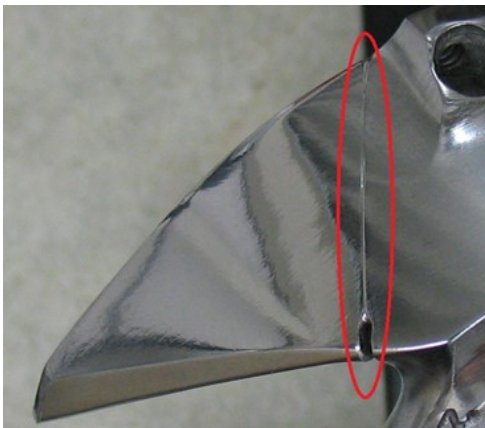


Figura 2.6 Urme adânci de uzură lăstate de firul de ață pe ciocul graiferului

Solicitările mecanice la care este supus ansamblul graiferului rotativ sunt diverse. Corpul graiferului fiind în permanență în mișcare este supus unor solicitări dinamice prin forțe de inerție, vibrații, torsiune, oboseală. Solicitățile cele mai severe sunt însă cele la uzură, acestea se manifestă între componentele aflate în mișcare una față de cealaltă și, în mod special, în cazul componentelor aflate în contact cu firul de ață pe parcursul procesului de coasere (figura 2.6).

În funcție de tipul coaserii și tipul țesăturii sau materialului care trebuie îmbinat prin coasere, firul de ață se clasifică ca mărime (prin numerotare) și tip (bumbac, mătase, metalice, fibre sintetice: poliamidă, poliester, etc.). Unui anumit tip de cusătură, mărime de ață și tip de material le corespunde un anumit tip de graifer. Spre exemplu pentru coaserea airbagurilor auto se folosesc în general fire de

poliamidă, care să prezinte rezistență la tracțiune și forfecare, elasticitate ridicată, rezistență la abraziune, la temperatură și păstrarea culorii pe parcursul a multor ani.

2.2. Materiale utilizate la fabricarea graiferului mașinii de cusut industriale

La alegerea mărcilor de oțel din care se execută piesele din componente ale graiferului mașinii de cusut se au în vedere aspecte legate de complexitatea piesei, de așchiabilitatea oțelului, de modul de prelucrare prin așchiere (strunjire, frezare, găurire, rectificare etc.), tipul de utilaje pe care se execută prelucrarea (convenționale sau CNC), tipul de solicitări la care sunt supuse piesele în timpul funcționării, precum și de tratamentele termice și termochimice aplicate în vederea obținerii celor mai bune caracteristici mecanice și tribologice.

Principalele categorii de oțeluri folosite, clasificate după destinație sunt:

- oțelurile pentru rulmenți (100Cr6);
- oțelurile pentru arcuri (C75S, C100S);
- oțelurile pentru automate (11SMn30, 9SMnPb28);
- oțelurile aliate pentru cementare (16MnCr5, 16CrMo4, 15CrNi6, 15Cr3);
- oțeluri carbon de calitate (C15, C45);
- oțeluri inoxidabile (X5CrNi18-10);
- oțeluri pentru scule (90MnCrV8, 105WCr6);
- oțeluri moi pentru ambutisare (DC03);
- oțeluri pentru călire prin inducție (Cf53);
- oțeluri obținute prin tehnologia MIM (21NiCrMo2).

Tehnologiile de tratament termic aplicate pieselor componente ale graiferului se diferențiază pe mai multe criterii cum ar fi:

- tipul de solicitări care apar în timpul funcționării;
- marca de oțel din care este executată piesa,
- obținerea proprietăților mecanice și tehnologice dorite;
- asigurarea constanței procesului de tratament termic;
- controlul și diminuarea deformațiilor care apar la tratamentul termic;
- asigurarea trasabilității procesului.

Pe baza acestor criterii tratamentele termice aplicate pieselor componente ale graiferului sunt:

- călire urmată de revenire;
- îmbunătățire (călire cu revenire înaltă) urmată de călire zonală prin inducție;
- călire prin inducție pe anumite zone și grosimi de strat;
- revenire înaltă executată zonal prin inducție;
- cementare pe adâncimi de strat care variază de la 0,1mm până la 0,8 mm;
- carbonitrurare straturi subțiri ~0,1 mm.

2.3. Obiectivele tezei de doctorat

Teza are ca scop cercetarea impactului tratamentului termic sau termochimic al substratului metalic asupra depunerilor DLC (Diamond-Like Carbon), în cazul pieselor solicitate la uzură. Se urmărește identificarea variantei optime de combinare a celor două tehnologii (tratament termic sau

termochimic + DLC) pentru a îmbunătăți aderența stratului DLC la substrat și proprietățile tribologice ale pieselor, fără a influența semnificativ duritatea substratului. Sunt vizate în special piese puternic supuse la uzură ce intră în componența mașinilor textile industriale. Caracteristicile mecanice și tribologice ale straturilor DLC suprapuse proprietăților pe care substratul metalic le dobândește în urma tratamentelor termice de călire sau cementare, pot să confere valențe noi sistemului strat + substrat din punct de vedere al rezistenței la coroziune și al caracteristicilor tribologice.

Obiectivul principal al tezei este sinteza unor tipuri diferite de acoperiri carbonice DLC, care pot fi utilizate în practica industrială și în mod particular în cazul graiferului, un subansamblu foarte important al mașinii de cusut. Vor fi depuse mai multe tipuri de straturi subțiri utilizând tehnologia PVD în regim magnetron, urmând apoi ca prin caracterizarea acestora și analizarea modului în care parametrii diferiți de depunere influențează proprietățile stratului DLC și ale substratului metalic, să fie identificată varianta care posedă calități mecanice și tribologice superioare și prezentarea acesteia ca aplicație pentru practica industrială.

Pentru atingerea acestui obiectiv principal au fost urmate direcții de cercetare secundare distincte. Cercetările teoretice și experimentale doresc să pună în evidență prin metode metalografice, microscopice și tribologice în ce măsură influențează temperatura la care are loc depunerea straturilor subțiri de tip DLC, caracteristica de duritate și proprietățile substratului tratat termic sau termochimic.

Prin realizarea unui program experimental cu ajutorul unor epruvete și piese componente ale mașinilor de cusut industriale, se are în vedere creșterea: durității în suprafață, a rezistenței la abraziune și oxidare tribologică a rezistenței la oboseală, a duratei de viață în exploatare, diminuarea efectul de sudare la rece și uzură prin frecare și scăderea coeficientul de frecare.

Etapele cercetărilor sunt:

- sinteza mai multor variante de acoperiri DLC obținute prin modificarea parametrilor de depunere utilizând tehnologia PVD;
- caracterizarea straturilor subțiri DLC după mai multe criterii:
 - caracteristici morfologice și topografice;
 - compoziție chimică;
 - aderență la substrat;
 - grosime de strat;
 - duritate;
 - comportament la uzură;
- evaluarea modului în care parametrii de depunere diferiți influențează proprietățile sistemului strat + substrat precum și interdependența acestora;
- selectarea acoperirilor DLC care prezintă cele mai bune caracteristici tribologice;
- prezentarea acestora ca aplicație pentru piesele puternic supuse la uzură în domeniul industrial.

CAPITOLUL 3. MATERIALE ȘI METODE

3.1. Tratamentele termice/termochimic inițial

3.1.1. Materiale și procedee de tratament termic utilizate

Au fost selectate două tipuri de oțeluri, un oțel de rulmenți 100Cr6 standard EN ISO 683-17/AISI 52100 și un oțel aliat pentru cementare 16MnCr5 standard EN-10084/AISI 5115 (tabel 3.1). Din fiecare marcă de oțel s-au executat câte 30 de probe cu dimensiunile $\varnothing 40 \times 15$ mm care la rândul lor au fost împărțite în 3 serii de 10 bucăți fiecare. Compoziția chimică a acestor probe a fost verificată prin analiză spectrală (tabel 3.2). Aparatul folosit este un spectrometru de emisie cu scânteie în argon OBLF QS 750 pentru analiza cantitativă a compoziției chimice a materialelor metalice.

După verificarea compoziției chimice, au fost aplicate tratamentele termice specifice fiecărei mărci de oțel, călire și revenire în cazul mărcii de oțel 100Cr6, respectiv cementare-călire și revenire în cazul mărcii de oțel 16MnCr5.

Tabelul 3.1 Compoziția chimică a celor două mărci de oțel conform standardelor [85,86]

Standard	Simbol	C	Cr	Mn	Mo	Si	Ni	P max.	S max.
		%							
ENISO 683-17	100Cr6	0,93-1,05	1,35-1,60	0,25-0,45	$\leq 0,10$	0,15-0,35	-	0,025	0,015
EN-10084	16MnCr5	0,14-0,19	0,80-1,10	1,00-1,30	-	$\leq 0,40$	-	0,025	0,035

Tabelul 3.2 Compoziția chimică a celor două mărci de oțel conform analizei spectrale

Standard	Simbol	C	Cr	Mn	Mo	Si	Ni	P	S
		%							
ENISO 683-17	100Cr6	0,875	1,588	0,388	0,037	0,247	0,163	0,011	0,025
EN-10084	16MnCr5	0,191	1,138	1,24	0,014	0,251	0,134	0,011	0,016

3.1.2. Călirea

În vederea tratamentului termic al oțelului pentru rulmenți 100Cr6 a fost pregătit un lot de 30 de probe de formă cilindrică având dimensiunile $D \times h = \varnothing 40 \times 15$ mm. Această marcă de oțel are punctul A_{cm} la 785 °C, punctul A_{c1} la 750 °C și punctul de început de transformare martensitică (M_s) la 210 °C. Probele au fost călite și revenite la o duritate cuprinsă între 61-62 HRC (unități Rockwell con). Tratamentele termice au fost executate într-un cuptor tip cameră cu atmosferă controlată încălzit electric cu bazin integrat de călire în ulei CBUT 10, atmosfera fiind compusă din N_2 (debit 1,2 m³/h) și metanol, CH_3-OH , (debit 0,001 m³/h). Parametrii de proces la călire:

- Temperatura de austenizare: 800 °C;
- Timpul de menținere la temperatura de austenizare: 60 min.

- Potențialul de carbon: 0,9 -1,0%.
- Temperatura băii de ulei: 90 °C.

Parametrii de proces la revenire:

- Temperatura: 180 °C;
- Timpul de menținere: 60 min (figura 3.3).

Rezultatele tratamentului termic aplicat au fost evaluate prin încercări de duritate Rockwell (HRC). Pentru determinările de duritate s-a utilizat aparatul OTTO WOLPERT HT1 cu o sarcină de apăsare de 150 Kg.

Microstructura obținută după tratamentul termic a fost investigată prin microscopie optică cu ajutorul microscopului metalografic optic METTALUX II. Prepararea suprafețelor în vederea caracterizării metalografice s-a realizat cu ajutorul mașinii de înglobat probe la rece LECO PR 22 și a mașinii de lustruit probe JEAN WIRTZ. Reactivul chimic folosit pentru atac a fost nitalul în concentrație de 3% timp de 3-5 secunde. Adâncimea de pătrundere la călire a fost investigată cu ajutorul profilului de microduritate. S-a folosit în acest scop microdurimetrul INSTRON WOLPERT tip V-TESTOR 4021.

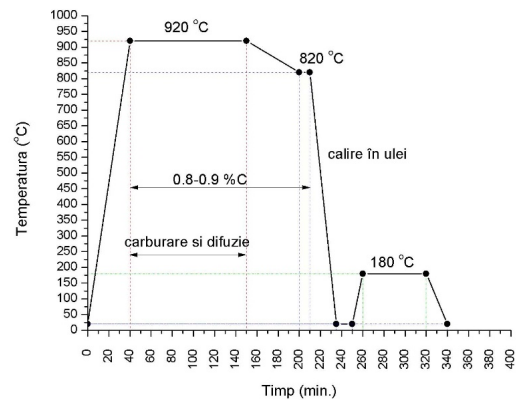
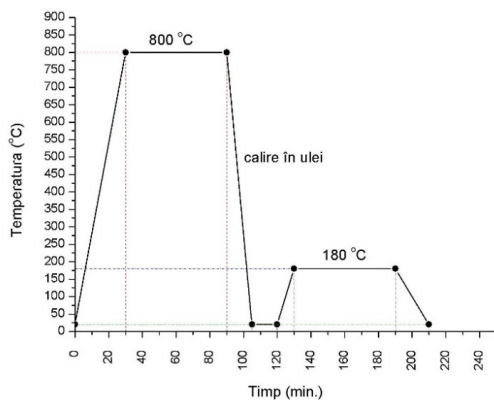


Figura 3.3 Ciclu termic al operației de călire și revenire Figura 3.8 Ciclu termic al operației de cementare

3.1.3. Cementarea

S-a uzinat un lot de 30 de probe de formă cilindrică cu dimensiunile $\varnothing 40 \times 15$ mm din oțelul aliat pentru cementare 16MnCr5. Acest oțel are punctul Ac3 la 835 °C, punctul Ac1 la 740 °C și punctul de început de transformare martensitică (Ms) la 400 °C. Blocurile au fost cementate pe o adâncime de strat de 0,5 mm, călite și revenite la o duritate cuprinsă între 720-740 HV5. Tratamentul termochimic a fost executat în cuptorul tip cameră cu atmosferă controlată încălzit electric cu bazin integrat de călire în ulei CBUT 10. Atmosfera din interiorul cuptorului este compusă din N₂ (debit 1,2 m³/h) și metanol, CH₃-OH, (debit 0,001 m³/h). Pentru etapa de carburare, se adaugă gaz metan CH₄ (debit 0,25 m³/h). Parametrii de proces la cementare (carburare):

- Temperatura de difuzie: 920 °C;
- Timpul de menținere la temperatura de cementare și difuzie: 110 min;
- Potențialul de carbon: 0,8 -0,9%;
- Temperatura de călire: 820 °C;
- Timp de menținere pentru egalizarea temperaturii: 10 min;
- Temperatura băii de ulei: 70 °C.

Parametrii de proces la revenire:

- Temperatura: 180 °C;
- Timpul de menținere: 60 min. (figura 3.8).

Rezultatele tratamentului termochimic aplicat au fost evaluate prin încercări de duritate Vickers (HV). Pentru determinările de duritate s-a utilizat aparatul CV-410 DAT cu o sarcină de apăsare de 5 Kg, minim 4 determinări pe fiecare probă, la o distanță dintre centrele a două urme alăturate cel puțin egală cu 2,5d, unde d = diagonala urmei.

3.1.4. Rezultate experimentale obținute după tratamentul termic/termochimic inițial

După aplicarea tratamentului termic de călire și revenire joasă pe probele din marca de oțel 100Cr6, respectiv tratamentul termochimic de cementare-călire și revenire pe probele executate din marca de oțel 16MnCr5 au fost efectuate determinările de duritate în suprafață (tabel 3.3).

Tabelul 3.3 Valorile de duritate măsurate pe suprafața pieselor

	Oțel 16MnCr5		Oțel 100Cr6	
	Cementat-călit adâncime 0,5mm	Revenit 180 °C 60 min.	Călit 800 °C	Revenit 180 °C 60 min.
	Duritate HV5		Duritate HRC	
Valoarea medie	805,83	732	64,8	61,7
Abaterea medie	4,303	3,400	0,422	0,483

Pentru evaluarea grosimii stratului cementat a fost folosită metoda profilului de microduritate conform ISO 2639: 2002 [87] (standard revizuit prin ISO 18203: 2016 [89]).

Microscopia metalografică optică a structurii obținute după efectuarea operației de călire și revenire a probelor din oțelul 100Cr6 a evidențiat o structură martensitică de revenire fină cu carburi uniform distribuite (figura 3.11).

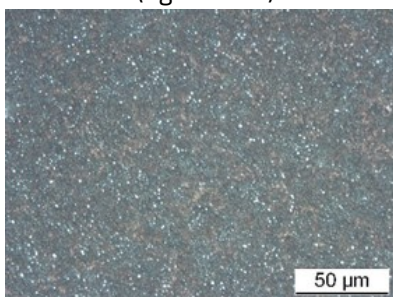


Figura 3.11 Microstructura oțelului 100Cr6 călit și revenit

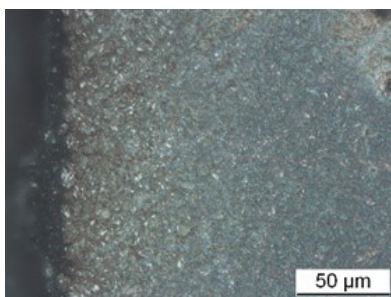


Figura 3.12 Microstructura oțelului 16MnCr5 în stratul cementat-călit și revenit

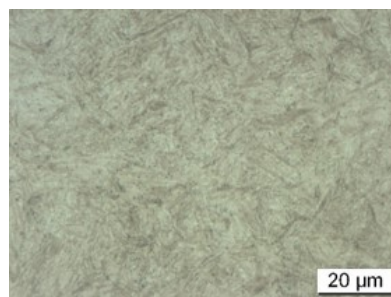


Figura 3.13 Microstructura oțelului 16MnCr5 în miez după călire și revenire

În cazul probelor executate din oțelul 16MnCr5, cementat-călit și revenit, analiza metalografică a structurii stratului cementat a pus în evidență o structură martensitică cu formarea unor insule de carburi la limita dintre grăunți (figura 3.12), iar în miezul probelor după călire, a putut fi observată la microscop o structură de tip bainitic (figura 3.13).

Înainte de acoperirea cu DLC, rugozitatea "Ra" a fost măsurată cu rugozimetrul Mitutoyo SurfTest SJ-210.

3.1.5. Concluzii

Rezultatele investigațiilor metalografice și de duritate în ansamblul lor, au scos în evidență următoarele aspecte:

- duritatea finală obținută după operațiile de tratament termic și termochimic în atmosferă controlată aplicate mostrelor executate din cele două mărci de oțel 100Cr6 și 16MnCr5, este uniformă, cu abaterea standard minimă 3,40 în cazul probelor 16MnCr5 și 0,48 în cazul pieselor 100Cr6, raportat la metodele diferite de măsurare Vickers respectiv Rockwell (tabelul 3.3);
- după călire duritatea s-a situat pe valorile de maxim, ca apoi la revenire prin eliminarea tensiunilor interne și prin modificările structurale survenite să atingă valori de echilibru;
- adâncimea de strat carburat măsurată pe probele din 16MnCr5 este uniformă, variația ei de la o probă la alta fiind de 0,01mm;
- duritatea cu valori mai mari de 50 HRC cât și structura martensitică tetragonală fină de revenire, cu carburi uniforme distribuite pusă în evidență pe ambele tipuri de oțeluri cu ajutorul microscopiei optice, asigură rezistență la uzură și la solicitări mecanice constituind un bun substrat pentru depunerile ulterioare de straturi subțiri de tip DLC.

Tabelul 3.5 Parametrii de proces la depunerea straturilor subțiri

Material substrat	Nr. serie	Tratament termic substrat	Temperatura de depunere	Instalație	Structura stratului	Pulverizare	Presiune de lucru	Gaz de proces	Debit gaz/proces	Tensiune de polarizare			
16MnCr5	S1	Cementare 0,5 mm Călit revenit	180 °C	Ceme-Con CC800/9XL	CrN / a-c: H	2 ținte din Cr și 2 ținte din C	3 x 10 ⁻³ Pa	Argon	50 l	-35V			
	S2		200 °C	Eifeler Vacotec Alpha 400C	a- c:Me	1 țintă din Cr și 3 ținte din C				-35V			
	S3		250 °C	Eifeler Vacotec Alpha 400C	a- c:Me	1 țintă din Cr și 3 ținte din C				-70V			
100Cr6	S4	Călit revenit	180 °C	Ceme-Con CC800/9XL	CrN / a-c: H	2 ținte din Cr și 2 ținte din C				3 x 10 ⁻³ Pa	Argon	50 l	-35V
	S5		200 °C	Eifeler Vacotec Alpha 400C	a- c:Me	1 țintă din Cr și 3 ținte din C							-35V
	S6		250 °C	Eifeler Vacotec Alpha 400C	a- c:Me	1 țintă din Cr și 3 ținte din C							-70V

3.2. Depunerea stratului de diamant amorf (DLC)

După tratamentul termic de călire respectiv termochimic de cementare, probele (substraturile de oțel) au fost rectificat plan, sablate fin în instalația de sablare tip cabină RÖSLER cu perle de sticlă de 40-60 μm, iar apoi șlefuite oglindă timp de 8 ore în tobe cu vibrație tip TROVAL folosind corpuri abrazive ceramice de formă sferoidală cu diametrul de 4mm. Ulterior probele au fost curățate și degresate utilizând mașina de spălat cu ultrasunete cu 4 camere automată, tip KLN în vederea depunerii stratului subțire DLC. Depunerea stratului de diamant amorf a fost realizată după aceleași principii; prin pulverizare catodică în regim magnetron în două instalații industriale diferite CemeCon CC800/9

XL cu incinta de formă cilindrică și dimensiunile de lucru $\varnothing 650 \times 700$ mm și EIFELER ALPHA 400C cu incinta de formă rectangulară și dimensiunile de lucru $L \times l \times h = 770 \times 650 \times 750$ mm.

Modul de grupare a probelor și parametrii de proces ai depunerilor sunt evidențiați în tabelul 3.5.

3.3. Evaluarea caracteristicilor morfologice și topografice ale straturilor subțiri

Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a fost realizată cu un microscop electronic JSM5200 (JEOL). Distanța de lucru a fost 28 mm, iar tensiunea de accelerare 25 kV.

Microscopia de forță atomică (AFM) a fost realizată cu echipamentul Nanonics 4000 Multiview System, imaginile fiind colectate pe o suprafață de $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, în feedback pe fază, utilizând pentru reglarea forței normale pe suprafața probei un senzor cantilever „furcă” din sticlă acoperit cu Cr (QTF) (diametrul vârfului 10 nm, frecvența de rezonanță 38,34 kHz și factorul de mărire a deplasării cantileverului 2000).

Structura filmelor depuse a fost investigată folosind difracția de raze X cu unghi de incidență mic - razant (Grazing Incidence X Ray Diffraction – GIXRD) și difracție de raze X simetrică Bragg-Brentano (XRD) cu un ajutorul unui aparat Empyrean, Panalytical.

3.4. Investigarea compoziției chimice a depunerilor DLC

Compoziția atomică a straturilor de acoperire DLC a fost determinată prin măsurători RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) și ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) realizate cu acceleratorul CTN/IST Van de Graaff folosind un fascicul de ioni de 4He^+ cu energia 2 MeV și un unghi de incidență de 76° .

Compoziția chimică a filmelor DLC depuse a fost studiată utilizând spectroscopia cu fotoelectroni de raze X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) cu un spectrometru ESCALAB 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Pittsburgh, PA) echipat cu un anod monocromatic de aluminiu ca sursă de raze X. Spectrele extinse, (survey scans) au fost inițial obținute de pe suprafața stratului DLC la o energie de trecere electronică (pass energy) constantă de 50 eV și o rezoluție absolută de 0.5 eV.

Spectrele Raman au fost obținute la temperatura camerei, utilizând un spectrometru triplu monocromatic Jobin Yvon T64000 utilizând linia spectrală cu lungimea de undă $\lambda=514,5$ nm (5145 \AA) a unui laser cu ioni de argon. Măsurătorile au fost efectuate cu un microscop BHSM Olympus utilizând obiectivul M S Plan 100x.

3.5. Evaluarea aderenței la substrat

O metodă simplă, la îndemână și foarte folosită în practica industrială constă în amprentarea suprafeței probei cu ajutorul unui durimetru Rockwell (HRC). Sarcina de amprentare este de 150 kgf, iar penetratorul este de formă conică. Aspectul amprentelor obținute se compară cu imaginile amprentelor de referință, care desemnează șase indici de aderență simbolizați de la HF 1 până la HF 6 [74,91] după standardul german “VDI Richtlinien 3198” (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE).

Pentru determinarea aderenței DLC la substrat prin metoda zgârierii a fost folosit un aparat Micro-Scratch Tester (CSM Instruments/Anton Paar). Determinările au fost efectuate cu sarcină progresivă,

pornind de la valoarea inițială de 0,03 N și ajungând la valoarea finală de 30 N, cu o creștere progresivă liniară de 10 N/min pe lungimea de 3mm.

3.6. Determinarea grosimii de strat DLC

Determinarea grosimii straturilor subțiri a fost făcută cu prin metoda "Ball Cratering" cu ajutorul aparatului CSM Instruments / Anton Paar Calotest, reglat la o viteză a axului de antrenare a sferei de 2000 rpm, timp de rotire a sferei 60 secunde și diametrul sferei 20 mm.

3.7. Evaluarea durității straturilor subțiri DLC

Determinarea durității straturilor subțiri a fost efectuată prin metoda nanoindentării folosind durimetrul NHT2 pentru microdurități fabricat de CSM Instruments/Anton Paar cu următoarele caracteristici: penetrator de tip Berkovich, plaja de valori a forței de apăsare situată între 0,1 și 500 mN, rezoluția forței de apăsare a indentorului 40 nN, adâncimea de apăsare maximă 200 μm cu rezoluția de 0,04 nm.

3.8. Caracterizarea comportamentului la uzură

Comportarea probelor la uzură a fost determinată cu ajutorul unui tribometru de tip „pin on disc” folosind un tribometru rotativ fabricat de firma CSM Instruments cu o cuplă de frecare formată din suprafața probei pe care apasă un pin din oțel cu dimensiunile Ø6 x 20 mm poziționat la 45° față de aceasta. Pini au fost confecționați din oțel pentru rulmenți 100Cr6 (W1.3505), tratați termic la o duritate de 63 HRC.

CAPITOLUL 4. CARACTERIZAREA DEPUNERILOR DLC PE SUBSTRATUL METALIC 16MnCr5

4.1. Evaluarea caracteristicilor morfologice și topografice ale straturilor subțiri

4.1.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Imaginile SEM din figura 4.1 prezintă formarea unei acoperiri DLC pe suprafața substratului metalic foarte netedă, continuă și omogenă fără porozitate aparentă. Mai mult decât atât, microfotografiile SEM ale probelor secționate ilustrează faptul că straturile DLC sunt clar definite, au un caracter amorf și prezintă o aderență adecvată la substratul din oțel. Acest comportamentul se datorează cantității reduse de oxigen la nivelul stratului interstițial și conținutul ridicat de carbon de la partea superioară a depunerii DLC.

La temperaturi de depunere mai mari, în cazul seriilor de probe S2, S3, poate fi observată formarea unor clustere (aglomerări) ușor mai mari pe suprafața acoperirilor DLC. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că la temperaturi ridicate germinarea / nucleația și creșterea particulelor pot să apară mai ușor. Acest fenomen este raportat și de Salah N. și colectivul în [61].

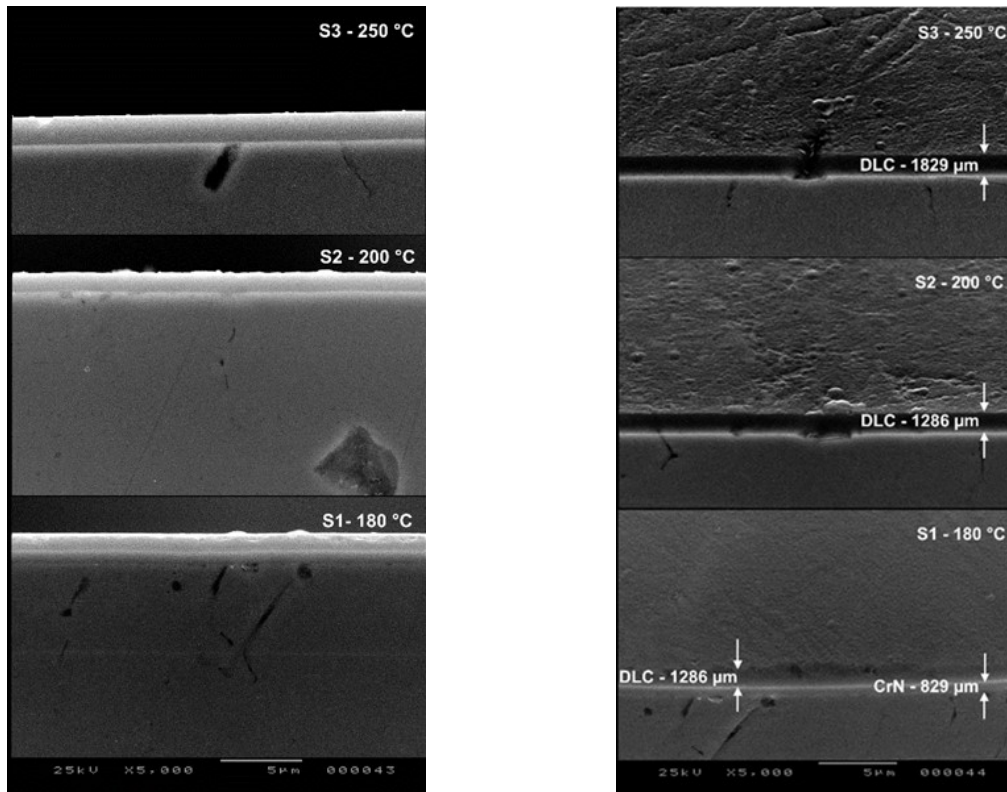


Figura 4.1 Microfotografiile SEM ale probelor cu substrat metalic 16MnCr5:
 (a) secțiune; (b) suprafață

4.1.2. Microscopia de forță atomică (AFM)

Topografia acoperirilor DLC este dependentă semnificativ de rugozitatea suprafeței substratului și de parametrii de depunere [67]. O îmbunătățire semnificativă a rugozității a fost observată după acoperirea cu DLC (figura 4.2), fenomen explicat prin faptul că în timpul procesului de acoperire, la început rata de depunere este mai mare pe convexitățile și concavitățile neregularităților suprafeței și pe măsură ce stratul depus câștigă în grosime, rugozitatea suprafeței R_a începe să scadă, deoarece depunerea este mai pronunțată pe pante și tinde să umple concavitățile [67].

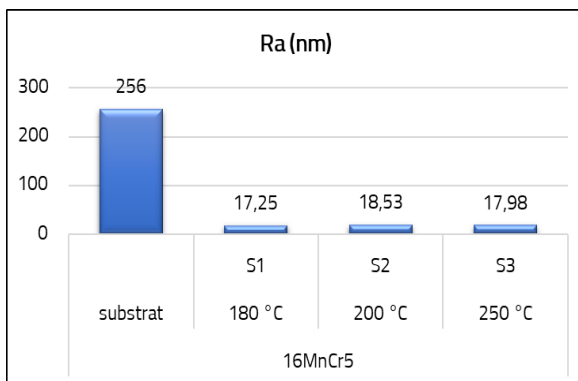


Figura 4.2 Valorile medii ale parametrului de rugozitate R_a pentru epruvetele din 16MnCr5

Parametrul R_a interpolat din AFM arată că diferențele dintre acoperiri nu sunt semnificative, mai ales între acoperirile cu strat carbonic DLC dopat cu atomi de crom (a-c:Me) S2 ($R_a = 18,53$ nm) și S3 ($R_a = 17,98$ nm), concluzia fiind că rugozitatea nu este afectată de creșterea temperaturii în intervalul 180-250 °C [28].

Valorile parametrilor de topografie a suprafețelor și rugozitate determinați prin microscopia de forță atomică pot fi văzute în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1 Parametrii de rugozitate ai stratului DLC pe epruvetele din 16MnCr5

Serie de probe	RMS (nm)	Ra (nm)	Rsk	Rku
Valori interpolate				
S1	26,36	17,25	0,5431	6,3255
S2	27,18	18,53	0,8602	5,7462
S3	24,12	17,98	0,2561	5,1383

Parametrul kurtosis de suprafață Rku (boltirea) indică densitatea și amplitudinea vârfurilor care caracterizează topografia suprafeței probelor. O valoare Rku < 3 definește o suprafață "platicurtică" cu un număr relativ mic de vârfuri puțin ascuțite. Valorile parametrului Rku > 3 determinate prin microscopia de forță atomică prezintă faptul că toate probele acoperite cu strat DLC au suprafețe cu

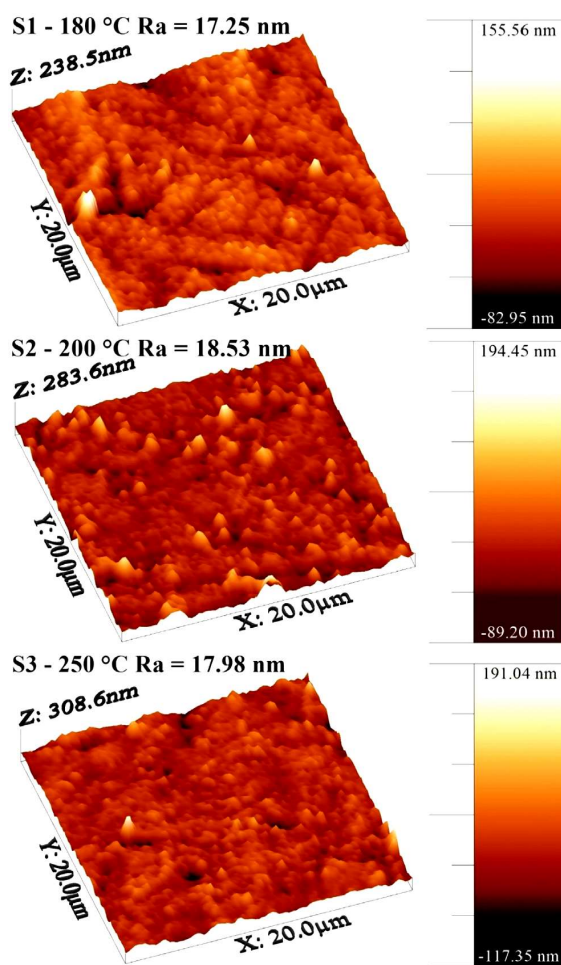


Figura 4.3 Microfotografiile AFM ale stratului DLC pe epruvetele din 16MnCr5

caracter "leptocurtic", prezentând o densitate mare de vârfuri ascuțite [32]. Imaginile AFM cât și valorile parametrului Rku demonstrează că depunerile DLC la temperatura de 180 °C sunt caracterizate de un număr mai mare de vârfuri în comparație cu probele S2, respectiv S3. Această observație este susținută de imaginile AFM (figura 4.3).

Imaginile topografice AFM indică prezența unor suprafețe netede cu rugozitate scăzută și cu dimensiunea maximă a grăunților de 1 μm, fapt confirmat și de microscopia electronică SEM. Nu au fost observate modificări evidente de morfologie între cele trei tipuri de straturi pe bază de carbon.

Comparând rezultatele microscopiei de forță atomică AFM se poate observa că atât valorile de rugozitate ale straturilor DLC (a-c:Me) depuse la 200 °C și 250 °C, cât și aspectul morfologic general sunt foarte apropiate. Suprafața probei S1 (CrN / a-c:H) prezintă valori mai scăzute ale rugozității și este caracterizată de o densitate mai mare de vârfuri ascuțite.

4.1.3. Caracterizarea structurii depunerilor DLC prin difracția radițiilor X

Structura filmelor depuse a fost caracterizată prin difracție de raze X cu unghi de incidență mic - razant (Grazing Incidence X Ray Diffraction – GIXRD) și difracție de raze X simetrică Bragg-Brentano (XRD). Difractogramele XRD ale probelor, prezentate în figura 4.4, indică prezența unui vârf de difracție la aprox. 45° , vârf care ar putea fi atribuit soluției solide de ferită din substratul de oțel 16MnCr5 (AISI 5115). În comparație cu configurația simetrică, odată ce unghiul omega este scăzut în configurația GIXRD, intensitatea vârfului de difracție situat la $\sim 45^\circ$ este redusă semnificativ, o observație care confirmă afirmația anterioară. Prin urmare, natura amorfă a filmelor este confirmată.

Nu există vârfuri de difracție evidente care ar putea fi atribuite unei structuri cristaline a carbonului din straturile DLC, astfel încât se poate concluziona că elementul carbon este prezent într-o formă dominant amorfă în acoperiri. Peakul de difracție localizat la $2\theta = 38,79^\circ$, observat pe difractogramele probei S1, ar putea fi atribuit stratului intermediar de nitrură de crom, datorită difracției pe planele (1 1 1) ale fazei cubice cu fețe centrate (CFC) CrN sau (0 0 2) ale fazei hexagonale - $\text{Cr}_2\text{N}_{0,95}$.

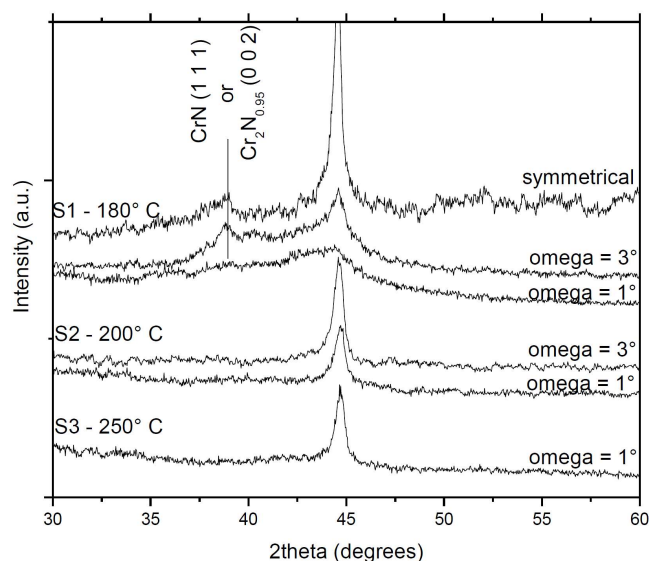


Figura 4.4 Röntgenogramă obținută prin difracție simetrică (symmetrical, XRD) și prin difracție cu unghi de incidență mic ($\Omega = 1^\circ$, $\Omega = 3^\circ$, GIXRD)

4.2. Investigarea compoziției chimice a depunerilor DLC

4.2.1. Metodele Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) și Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Compoziția chimică a probelor, în secțiune transversală, este prezentată grafic în figura 4.5. Compoziția chimică în profunzime a probei S1 este omogenă, conținutul de C și H este relativ stabil până când substratul este atins. Absorbția de argon este vizibilă. Având în vedere raportul carbon / hidrogen, acoperirea pe eșantionul S1 poate fi considerată DLC hidrogenat. În cazul probelor S2 și S3 se observă abateri ușoare de compoziție procentuală elementară, în special la suprafața acoperirii, datorate în principal captării de hidrogen și argon, ca rezultat al procesului de depunere, precum și urme semnificative de oxidare.

Spre substrat, conținutul de crom și hidrogen scade, în timp ce conținutul de carbon crește. În plus, se observă urme ușoare de cupru. Prezența cuprului și conținutul de oxigen mai mare poate fi explicată prin faptul că eșantioanele au fost secționare transversal prin electroeroziune, pentru a păstra integritatea interfeței acoperire / substrat. Contaminarea gazoasă apare datorită proceselor de oxidare și de reducere în timpul electroeroziunii, procese care se petrec în principal în vecinătatea electrozilor (proba și firul de cupru) [65]. Având în vedere compoziția chimică a probelor S2 și S3, acoperirile pot fi considerate ca filme DLC de tipul a:C-Me, unde Me = Cr. Luând în considerare diferența relativ scăzută de masă atomică a C și N și între Fe și Cr, stratul intermediar de nitrură de crom nu este clar vizibil pe spectrele RBS.

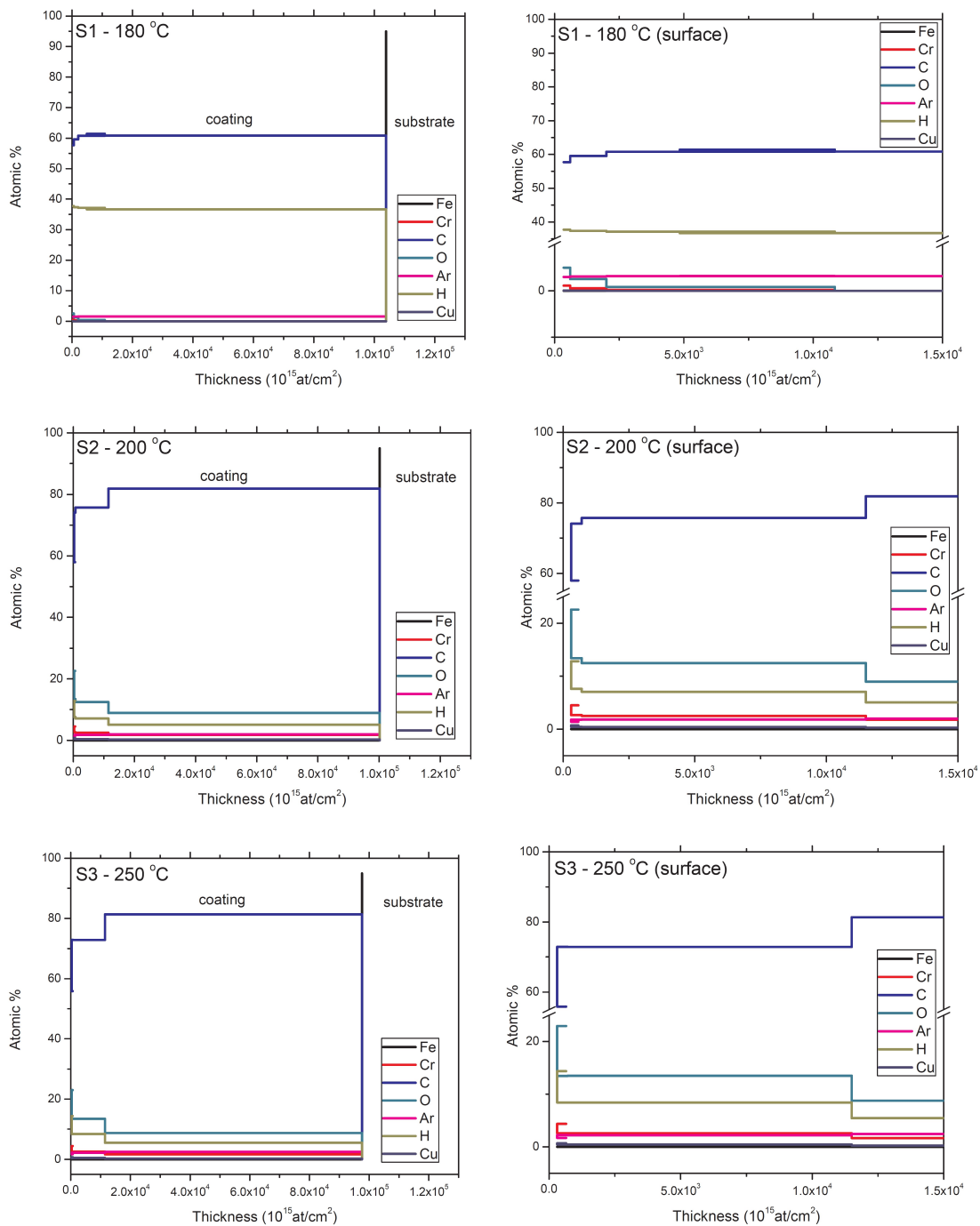


Figura 4.5 Variația procentelor atomice ca funcție de adâncime, pentru regiunea de suprafață și pentru sistemul acoperire + substrat. Tranziția dintre acoperire și substrat este vizibilă

Din acest motiv pe probele S1 au fost efectuate analize suplimentare prin EDX pe substrat, strat intermediar și film DLC, rezultatele confirmând proporțiile obținute prin metoda RBS. În cazul stratului intermediar de nitrură de crom, compoziția este: N 23,75 at%, Cr 60,28 at%, cu urme de carbon care provin de la procesului de eroziune "ball cratering".

4.2.2. Metoda spectroscopiei cu fotoelectroni de raze X (XPS)

Figura 4.6 prezintă în detaliu spectrele XPS C1s ale suprafeței filmului, după ce au fost supuse procedurii de îndepărtare a contaminanților prin pulverizare cu Ar. Deconvoluția spectrelor C1s a fost efectuată cu profilurile liniilor spectrale Gauss-Lorentz, iar procentul relativ a fost indicat pentru fiecare stare de hibridizare a carbonului. Banda care corespunde C (sp^2) este localizată la ~ 284,8 eV, în timp ce banda atribuită C (sp^3) poate fi găsită la 285,8 eV în toate probele analizate. De asemenea, benzile la 288,1 eV și 289,1 eV pot fi atribuite prezenței legăturilor C=O și O=C-O, indicând un grad scăzut de oxidare a carbonului, probabil datorită oxigenului absorbit chimic.

Cantitatea relativă a stărilor de hibridizare a carbonului este importantă pentru a descrie comportamentul filmelor depuse prin pulverizare. Un raport sp^3/sp^2 mai mare indică un conținut mai ridicat al legăturilor de tip diamant ale carbonului din stratul DLC depus, în timp ce un raport sp^3/sp^2 scăzut indică legături asemănătoare grafitului între atomii de carbon. Participarea dominantă în toate depunerile este atribuită hibridizării sp^2 însă cu toate acestea, raportul sp^3/sp^2 relativ crește de la 0,16 în cazul probei S1 la 0,28 și respectiv 0,30 pentru probele S2 și S3. În cazul probelor S2 și S3, un vârf suplimentar este situat la 283,8 eV, care corespunde

carburii de crom, astfel, o parte din atomii de carbon sunt legați cu atomii de crom [80].

Având în vedere faptul că din analiza XRD a probei S1, s-a observat un vârf de difracție suplimentar la $2\theta = 38,79^\circ$, care s-a presupus a fi atribuit stratului intermediar de nitrură de crom, s-au efectuat și alte investigații XPS, pentru a confirma sau a nega această presupunere. În primul rând, eșantionul a fost lustruit mecanic treptat, pentru a îndepărta stratul superior de carbon și pentru a pune în evidență stratul intermediar.

Conform figurii 4.7, spectrele XPS Cr2p și N1s (figura 4.7 a, b) confirmă prezența cromului și azotului în compoziția stratului intermediar de acoperire al probei S1. Profilul de profunzime prin stratul intermediar prezentat în figura 4.7 a, b, a fost realizat pentru un timp total de 10 min, cu obținerea spectrelor la intervale de 1 min, indicând un conținut constant de crom și azot pe întreaga durată a determinării (a pulverizării). Mai mult decât atât, investigând stratul intermediar în profunzime, se observă o trecere a spectrului N1s de la nivel de bază (core-level) la o energie de separare mai mare (figura 4.7 b), cea mai

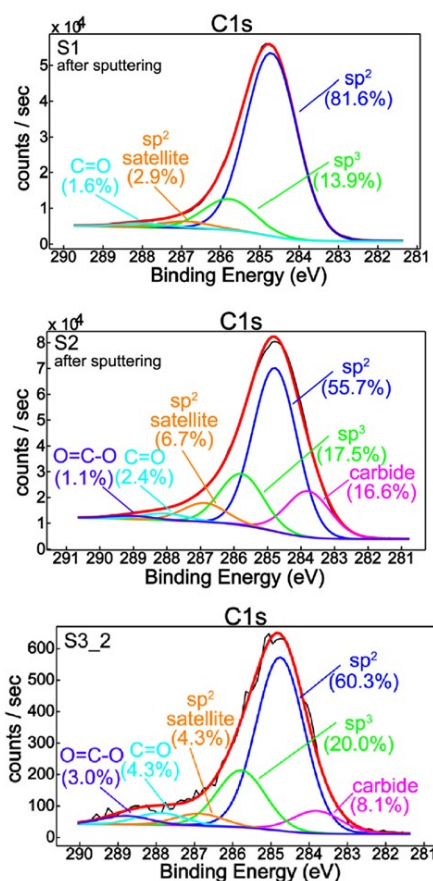


Figura 4.6 Spectrele XPS deconvolute - C1s

vizibilă fiind între spectrele probelor fără o pregătire prealabilă a suprafețelor (as-received) și spectrele "1 min-sputtered". Acest efect chimic apare între straturile atomice de suprafață și cele învecinate, indicând o modificare a mediului chimic.

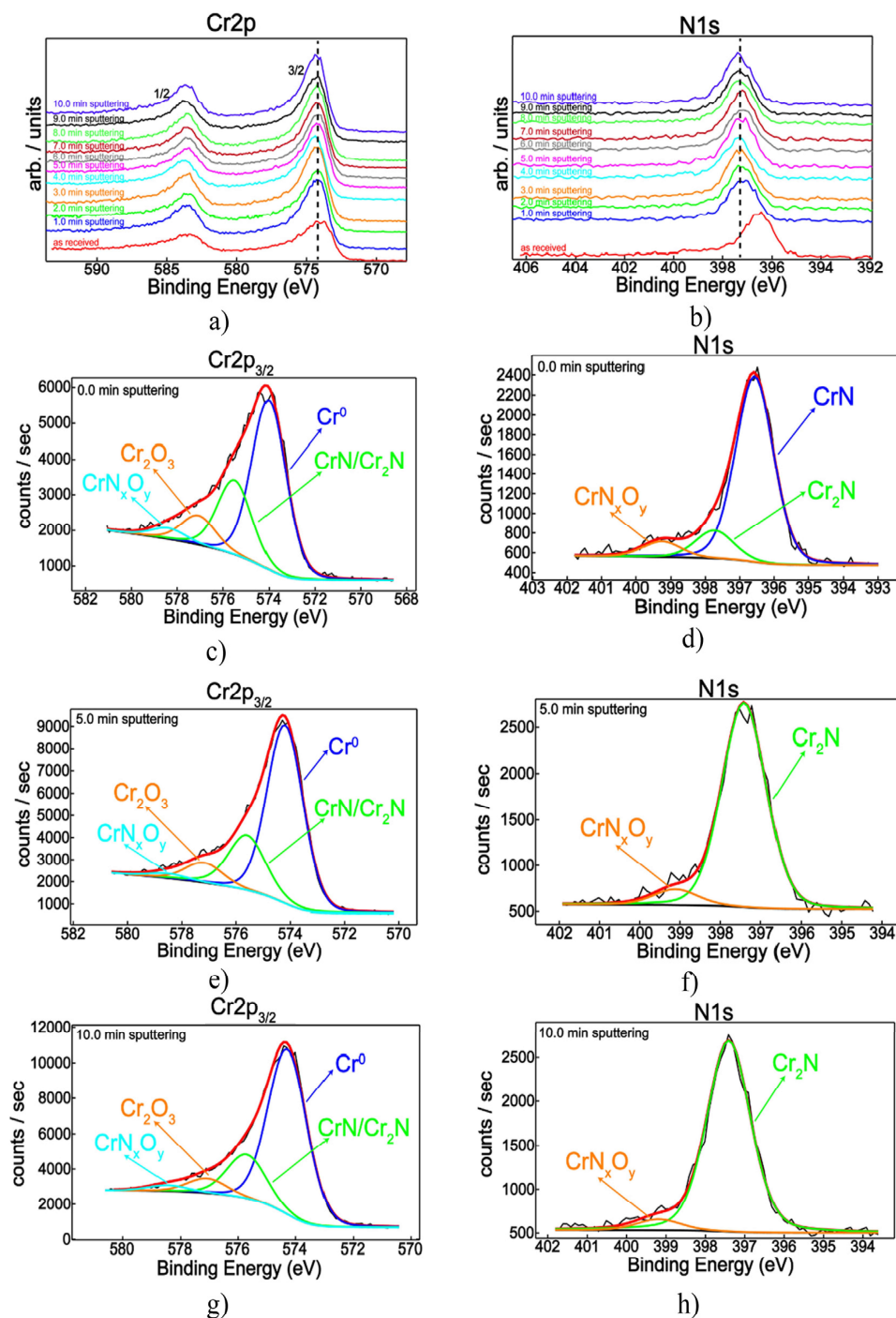


Figura 4.7 Spectrele XPS în profunzime: (a) Cr2p; (b) N1s. Spectrele XPS Cr2p_{3/2} și N1s deconvolute: (c) și (d) timp de pulverizare de 0,0 min; (e) și (f) timp de pulverizare 5,0 min; (g) și (h) timp de pulverizare 10,0 min

Pentru a investiga în continuare compoziția chimică a stratul intermediar al probei S1, deconvoluția liniilor fotoelectronice Cr2p_{3/2} și N1s s-a făcut urmând recomandările descrise în [45]. Figura 4.7 c-h și tabelele 4.2 și 4.3 prezintă speciile chimice ale cromului și azotului împreună cu concentrațiile lor,

rezultate care sunt în bună concordanță cu valorile compoziției chimice prezentate în literatură [45,51], confirmând astfel observația din analiza XRD. Caracterul metalic crește cu adâncimea, fiind însoțit de scăderea concentrației nitruilor de crom și a oxizilor (tabelul 4.3).

Tabelul 4.2 Concentrația relativă a elementelor (at. %)

Timp de pulverizare (min.)	O1s	C1s	Cr2p	N1s
0,0	12,6	41,2	22,0	24,2
5,0	4,3	32,1	35,3	28,3
10,0	4,8	30,5	39,6	25,1

Tabelul 4.3 Compoziția chimică a cromului: energiile de separare, speciile chimice de suprafață, concentrațiile relative ale stărilor chimice

Timp de pulverizare (min.)	Speciile chimice ale cromului	Energia de separare (eV)	Starea chimică a Cr Concentrații relative (%)
0,0	Cr ^{metallic}	574,0	58,9
	CrN/Cr ₂ N	575,5	26,6
	Cr ₂ O ₃	577,1	10,6
	CrO ₃	578,4	3,9
5,0	Cr ^{metallic}	574,2	67,0
	CrN/Cr ₂ N	575,6	23,0
	Cr ₂ O ₃	577,2	8,0
	CrO ₃	578,5	2,0
10,0	Cr ^{metallic}	574,3	71,4
	CrN/Cr ₂ N	575,7	19,6
	Cr ₂ O ₃	577,1	6,4
	CrO ₃	578,5	2,6

Tabelul 4.4 Compoziția chimică a azotului: energiile de separare, speciile chimice de suprafață, concentrațiile relative ale stărilor chimice

Timp de pulverizare (min.)	Speciile chimice ale azotului	Energia de separare (eV)	Starea chimică a azotului Concentrații relative (%)
0,0	CrN	396,6	80,8
	Cr ₂ N	397,7	12,4
	CrN _x O _y	399,3	6,8
5,0	Cr ₂ N	397,4	92,5
	CrN _x O _y	399,1	7,5
10,0	Cr ₂ N	397,4	94,5
	CrN _x O _y	399,2	5,5

Legăturile chimice ale azotului (tabelul 4.4) ilustrează un conținut preponderent de CrN (~ 80%) în suprafață înainte de pulverizarea ionică. Prin creșterea timpului de pulverizare, conținutul compusului

chimic Cr₂N crește odată cu scăderea conținutului de oxinitură de crom (tabelul 4.4). Merită subliniat faptul că, concentrațiile relative ale elementelor (tabelul 4.2) sunt în concordanță cu aceste constatări. Astfel, analiza cantitativă consolidează observațiile de mai sus privind compoziția chimică de-a lungul suprafeței stratului cât și transversal acestuia, evidențiind tendința de formare a Cr₂N cu adâncimea.

4.2.3. Metoda spectroscopiei Raman

Figura 4.8 prezintă spectrele Raman ale probelor în regiunea dintre 900 cm⁻¹ și 1800 cm⁻¹, în care pot fi observate în mod clar două benzi caracteristice. Banda de frecvență mai mare (~ 1580 cm⁻¹) și banda de frecvență inferioară (~ 1360 cm⁻¹) sunt în general cunoscute ca banda G și, respectiv D, pentru materialele carbonice. Banda G este asociată cu vibrația longitudinală de întindere în plan a legăturilor C-C și este caracteristică sistemelor grafitice C (sp²), în timp ce banda D de împrăștiere Raman ar putea fi atribuită unei structuri dezordonate C (sp²); aceasta nu este prezentă într-o structură grafitică perfectă.

Tabelul 4.5 Valorile rezultate din deconvoluția benzilor largi obținute în urma analizei Raman

Proba	ID	IG	ID/IG	ω_{\max} (cm ⁻¹)	ω_D (cm ⁻¹)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	FWHM (D) (cm ⁻¹)
S1	329,63	451,68	0,73	1586,13	1348,45	118,23	287,19
S2	104,23	115,26	0,90	1585,24	1357,51	137,69	342,84
S3	120,68	149,22	0,81	1577,08	1345,28	171,91	312,35

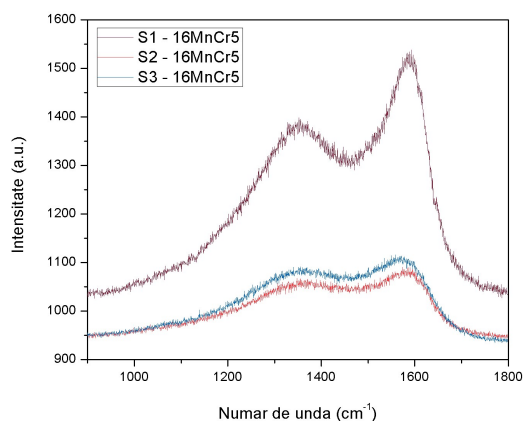


Figura 4.8 Spectrele Raman ale celor trei tipuri de acoperiri DLC pe oțelul 16MnCr5

Din figura 4.8 se observă că intensitatea spectrelor Raman scade pe ansamblu în cazul probelor S2 și S3, în comparație cu S1. Acest comportament poate fi atribuit unei creșteri a gradului de reflexie a suprafeței datorată încorporării atomilor de crom în matricea a-C: H [2,64]. Scăderea valorii lui ω_{\max} , lărgirea benzii G, care se datorează mărimii clusterelor, distribuțiilor clusterelor și distorsiunilor rețelei, precum și creșterea valorii raportului I (D)/I (G) sunt celelalte observații care legate de încorporarea atomilor de metal în matricea a-C: H [59].

4.3. Evaluarea aderenței la substrat

4.3.1. Metoda amprentării

Pentru a evalua în continuare rezistența la rupere și aderența acoperirilor la substrat, a fost folosit un durimetru Vickers pentru a efectua experimente de indentare cu o sarcină de 300 gf. Rezultatele de interes au fost: forma și direcția fisurilor care apar în stratul de acoperire, lățimea porțiunii delaminate la marginea liniei și forma fragmentelor delaminate.

Morfologia suprafeței de la marginile amprentelor după indentare este prezentată în figura 4.9. Este observabil că morfologia de indentare a probei S1 prezintă fisuri radiale mari și zone delaminate, dezvăluind o adeziune relativ slabă. Cu toate acestea, lățimea porțiunii delaminate este semnificativ redusă, comparativ cu probele S2 și S3 ($28,43 \pm 3,23 \mu\text{m}$ față de $64,96 \pm 5,33 \mu\text{m}$ și $69,65 \pm 4,58 \mu\text{m}$). Această observație denotă faptul că stratul intermediar de nitrură de crom are un rol semnificativ în reducerea propagării fisurilor.

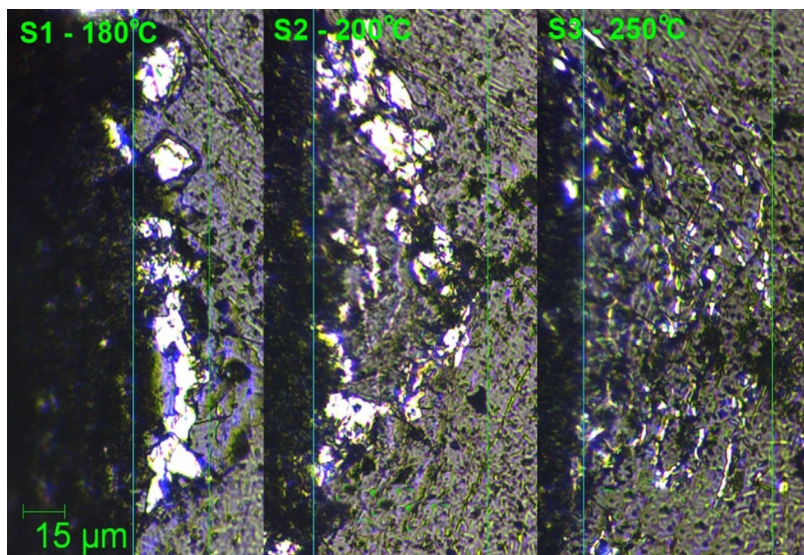


Figura 4.9 Morfologia acoperirilor DLC pe oțelul 16MnCr5 la marginea amprentelor Vickers

Delaminarea relativ severă prezentată de proba S1 se datorează în principal durității ridicate și naturii fragile a stratului de nitrură de crom. Gradul de delaminare este redus pe eșantionul S2 și mai ales pe eșantionul S3. Duritatea inferioară a substratului și stratului de acoperire pare să se acomodeze mai bine deformării plastice cauzate de indenter. Mai mult, pe niciuna din probe nu s-au observat crăpături la colțurile amprentelor Vickers, ceea ce denotă o bună aderență a depunerii DLC și o rezistență la rupere a sistemului acoperire + substrat adecvată.

4.3.2. Metoda zgârierii

Comportamentul în timpul testelor zgârierii poate fi împărțit în două tipuri, pentru proba depusă la $180 \text{ }^\circ\text{C}$, pe de o parte, și probele depuse la $200 \text{ }^\circ\text{C}$ și $250 \text{ }^\circ\text{C}$, pe de altă parte. Astfel, s-ar părea că stratul intermediar de nitrură de crom joacă un rol important în fenomenele care apar în timpul testelor de zgârieturi. Este important de menționat că înainte de prima delaminare a depunerii DLC (Lc2), la toate eșantioanele testate nu au existat semne de fisuri (Lc1). Secțiunile delaminate prezentate în figura 4.10 pentru S1 sunt de tip "wedging / spallation" [14]. Acest fenomen este cauzat de rigiditatea crescută a stratului de acoperire, probabil legată de valoarea modulului de elasticitate semnificativ mai mare a stratului intermediar de nitrură de crom. În acest caz, acoperirea nu este capabilă să se deformeze plastic, tensiunile de compresiune / forfecare induse sub acțiunea indenterului formează fisuri în secțiunea acestuia. Dislocarea unor porțiuni din acoperire face ca zonele din fața indenterului să se spargă.

Regiunile delaminate observate pentru probele rămase S2 și S3 indică o distrugere a stratului subțire de tipul "recovery spallation", cauzată de revenirea elastică a stratului DLC care se produce în spatele

indentorului, în timpul deplasării acestuia pe suprafața probei. Acest fenomen depinde de gradul de deformare plastică a substratului metalic și de asemenea, de revenirea elastică a stratului DLC.

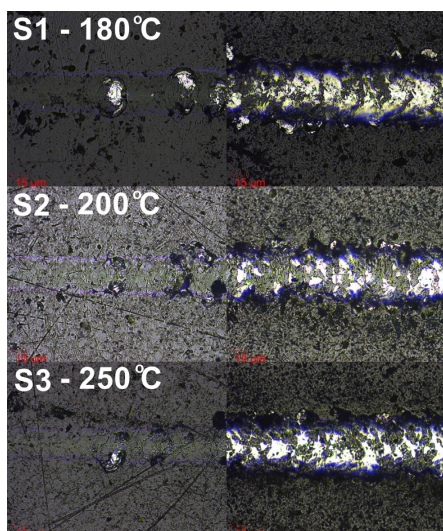


Figura 4.10 Imagini ale suprafeței probelor 16MnCr5 + DLC în urma testului la zgâriere: Lc2 – apariției primelor delaminări (partea stângă); Lc3 - degradarea în proporție mai mare de 50% a stratului DLC (partea dreaptă)

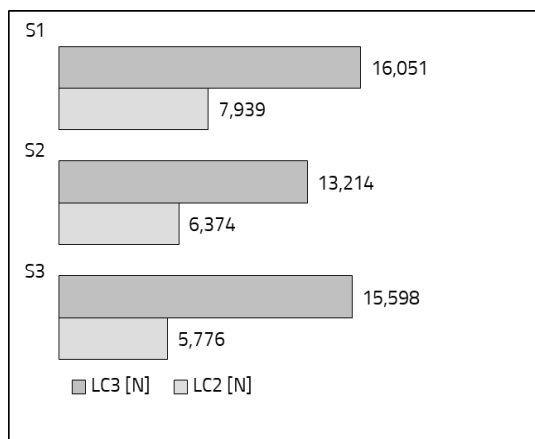


Figura 4.11 Variația sarcinilor critice (valori medii) în funcție de tipul de acoperire, pentru epruvetele din 16MnCr5 + DLC

Toate cele trei tipuri de acoperiri DLC prezintă o bună aderență la substratul metalic, trebuie însă remarcat faptul că probele S1 acoperite cu DLC hidrogenat (a-c: H) prezintă sarcini critice Lc2 și Lc3 mai mari decât celelalte probe, indicând o mai bună aderență la substrat (figura 4.11). Duritatea ridicată a stratului intermediar de CrN influențează în mod favorabil aderența stratului DLC [76].

4.4. Determinarea grosimii de strat DLC

Evaluarea grosimii stratului subțire este necesară și pentru a minimiza efectul substratului asupra rezultatelor nanoindentării. Conform ISO 14577/4 [90], forța de încărcare sau de descărcare trebuie în așa fel selectate încât substratul să nu aibă un efect perceptibil asupra rezultatelor, adâncimea de penetrare fiind în general recomandată a fi de maximum 10% din grosimea totală a stratului subțire deșus pe suprafața probelor. Valorile măsurate sunt prezentate în figura 4.12.

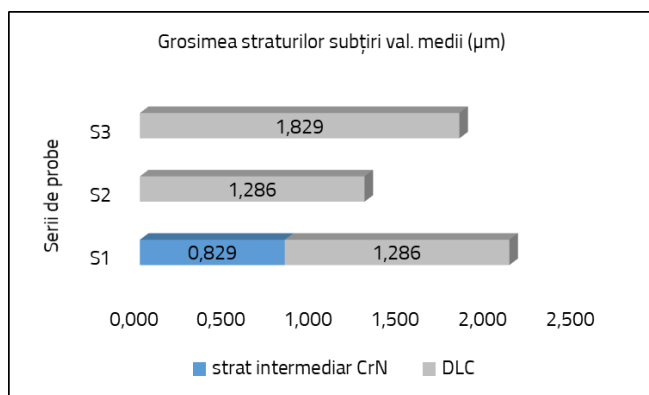


Figura 4.12 Variația grosimii acoperirilor DLC (valori medii) pe epruvetele din 16MnCr5

Temperatura de depunere mai ridicată a dus la creșterea grosimii de acoperire în cazul probelor acoperite la 250°C comparativ cu cele acoperite la 200°C. Prin combinarea parametrilor de depunere, chiar dacă tensiunea de polarizare a substratului este semnificativ mai mare pentru S3, ceea ce ar conduce la o acoperire mai compactă și puțin mai subțire, comparativ cu S2, o creștere de 25% a temperaturii de depunere este

suficientă pentru a compensa efectul tensiunii de polarizare a substratului.

4.5. Evaluarea durității straturilor subțiri DLC

Prima observație care poate fi făcută este aceea că duritatea sistemului substrat + strat DLC este semnificativ influențată de temperatura de depunere, în special în cazul acoperirilor DLC efectuate la 250 °C (figura 4.13). Pentru această temperatură specifică de depunere, duritatea a scăzut cu 6%, comparativ cu duritatea substratului după tratamentul termic înainte de depunerea straturilor subțiri.

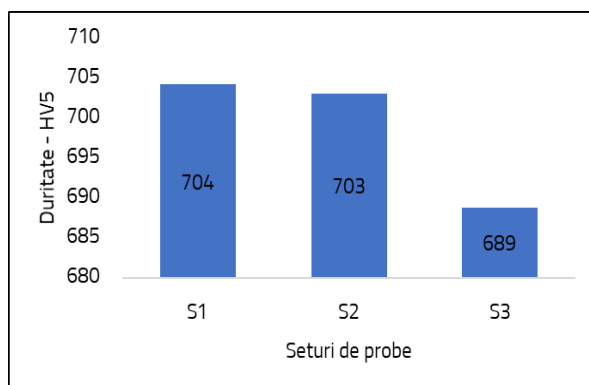


Figura 4.13 Evoluția durității medii a sistemului substrat + strat DLC în funcție de temperatura de depunere a straturilor subțiri pe epruvetele din 16MnCr5

În cazul acoperirilor DLC la 180 °C și 200 °C, se observă o scădere mai mică a durității, valoarea prag a temperaturii se situează undeva între 200 °C și 250 °C.

Rezultatele încercărilor de duritate sunt prezentate în tabelul 4.8. Raportul H/E este un indicator al rezistenței la uzură a stratului subțire depus. Valori mai ridicate ale acestui raport, adică o combinație între duritatea mare și modulul de elasticitate redus, indică rezistența sporită la rupere a stratului de acoperire. În plus, raportul H^2/E^2 oferă informații despre elasticitatea materialelor și anume capacitatea lor de

a absorbi elastic energia fără a ceda. Mai mult decât atât, raportul H^3/E^2 este un indicator privind rezistența materialului la deformarea plastică. Valori scăzute ale acestui raport indică o rezistență slabă la deformarea plastică.

Analizând rezultatele din tabelul 4.8 obținute în urma nanoindentării, se pot extrage anumite corelații care în general susțin ipotezele făcute anterior. Probele S1 acoperite cu DLC hidrogenat (a-c: H) la 180 °C, prezintă cele mai ridicate valori ale raportului H/E și ale durității, indicând o mai bună caracteristică a rezistenței la uzură comparativ cu celelalte probe. Mai mult, valorile raportului H^2/E^2 care oferă informații asupra capacității straturilor DLC de a absorbi elastic energia fără a ceda, sunt de asemenea favorabile seriilor de probe S1, observație confirmată și de valorile ridicate ale sarcinilor critice Lc2 și Lc3 determinate anterior prin metoda zgârierii și care indică o rezistență mai mare la formarea și propagarea fisurilor precum și o mai bună aderență la substrat.

Tabelul 4.8 Valorile parametrilor determinați prin nanoindentare

Probe	Duritatea Vickers HV (O&P)	Duritate HIT (O&P) [GPa]	Modulul lui Young EIT (O&P) [GPa]	H/E	H^2/E^2	H^3/E^2
S1	1267,52 ± 279,04	13,69 ± 3,01	115,88 ± 16,29	0,1181	0,0140	0,1911
S2	849,13 ± 123,88	9,17 ± 1,34	108,60 ± 24,20	0,0844	0,0071	0,0654
S3	812,11 ± 113,26	8,77 ± 1,22	97,78 ± 10,47	0,0897	0,0080	0,0706

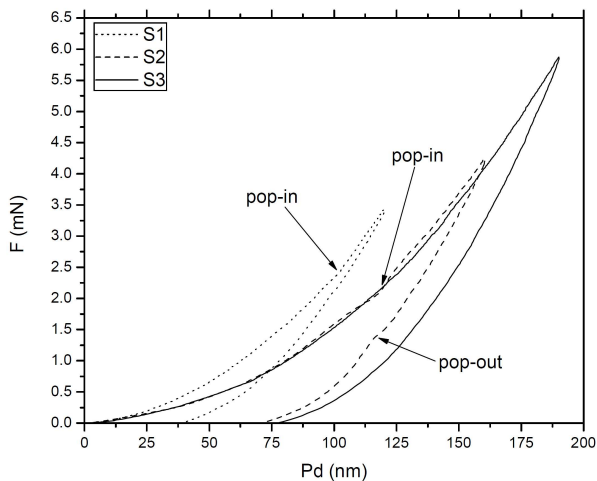


Figura 4.14 Curbele tipice sarcină-deplasare 16MnCr5

Figura 4.14 transpune grafic variația forței aplicate în timpul indentării, în funcție de adâncimea de penetrare. Modificările din panta curbelor de încărcare / descărcare, semnalează apariția unor evenimente distructive sau de transformare la nivelul stratului DLC, datorate sarcinii aplicate la nanoindentare. Pentru valori ale forței de apăsare mai mari decât 2 mN, graficele probelor S1 și S2 prezintă pe curbele de încărcare variații ale pantei "pop-in", indicând faptul că în strat se poate produce unul dintre următoarele fenomene: micro-fisuri, transformări de

fază, formarea de dislocații, apariția unor solicitări transversale la nivelul limitelor dintre grăunți dacă materialul are o structură cristalină.

În plus, proba S2 prezintă modificări ale formei pantei și pe curba de descărcare, semnalând apariția efectului "pop-out". Aceste variații ale alurii curbelor sarcină-deplasare nu sunt observate în cazul probei S3. Fenomenul se poate datora diferenței dintre valorile modului de elasticitate. Materialele rigide, cu valori mai ridicate ale modului lui Young S1, S2, ($S1 = 115,88 \text{ GPa}$, $S2 = 108,60 \text{ GPa}$), au capacitate redusă de a se deforma fără să fisureze, spre deosebire de materialele mai puțin rigide, care prezintă valori mai scăzute ale modului de elasticitate și care se deformează sub acțiunea forței de apăsare a indenterului ($S3 = 97,78 \text{ GPa}$). Zona mică de histererezis dintre curbele "pop-in" și "pop-out", dezvăluie de asemenea, capacitatea scăzută de deformare plastică a straturilor subțiri în cazul probei S1; în concordanță cu valorile ridicate ale raportul H / E .

4.6. Caracterizarea comportamentului la uzură

Variația coeficientului de frecare este relativ stabilă pentru probele S2 și S3, indiferent de distanța, așa cum rezultă din figura 4.15, în timp ce proba S1 prezintă un coeficient de frecare static semnificativ mai mare (punct de start).

Cu toate acestea, toate eșantioanele au un comportament adecvat la uzură, caracterizat prin coeficienți de frecare scăzuți (figura 4.16) și rate foarte mici de uzură ($S1 - K = 2,42 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N/m}$, $S2 - K = 4,73 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N/m}$, $S3 - K = 5,01 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N/m}$), în special în comparație cu valoarea coeficientului de frecare a substratul metalic neacoperit, testat în condiții identice ($\text{COF} = \sim 0,8$). Testele au fost repetate și rezultatele s-au dovedit a fi reproductibile.

Tendența de evoluție a valorii coeficientului de frecare cu distanța de alunecare este diferită între eșantioane. Pentru eșantionul S1, coeficientul de frecare este mare la începutul testelor, $\sim 0,20$ și scade treptat până la o valoare medie redusă de $0,12$, după rodaj. Dimpotrivă, probele S2 și S3 nu prezintă în mod esențial o perioadă de rodaj. Coeficienții de frecare au fost mici, $\sim 0,15$ și $\sim 0,10$, în stadiul inițial de alunecare și au rămas la astfel de valori mici pe întreaga distanță de alunecare.

Valorile de rugozitate ale suprafețelor acoperirilor sunt: S1 - $Ra = 17,25 \text{ nm}$, S2 - $Ra = 18,53 \text{ nm}$ și respectiv S3 - $Ra = 17,98 \text{ nm}$, indicând diferențe minimale între cele trei tipuri de acoperiri DLC. Prin

urmare, efectul rugozității suprafeței nu poate fi un factor determinist pentru analiza comparativă a fricțiunii și uzurii în cazul acestor tipuri de acoperiri.

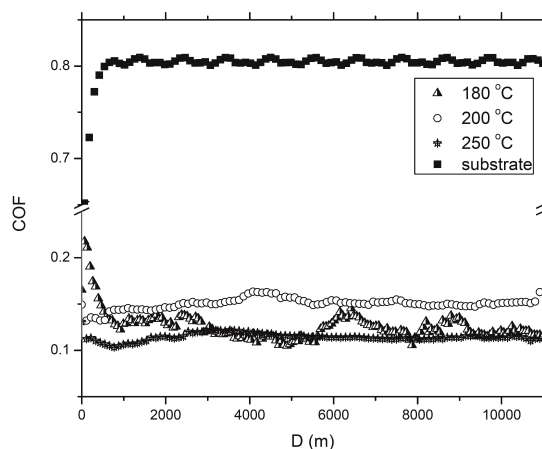


Figura 4.15 Variația coeficientului de frecare cu distanței de alunecare în funcție de temperatura de depunere a straturilor DLC pe epruvetele din 16MnCr5

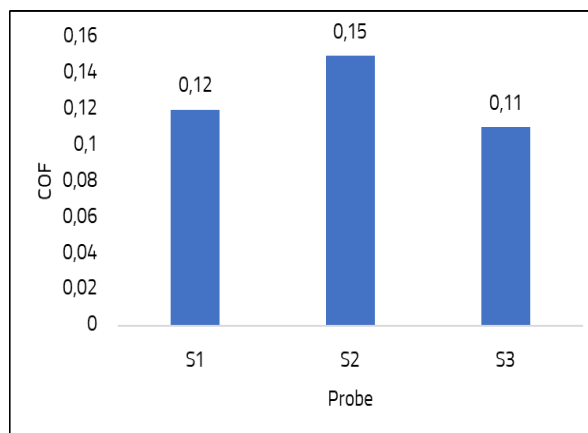


Figura 4.16 Variația coeficientului de frecare în funcție de tipul de depunere a straturilor DLC pe epruvetele din 16MnCr5

Așa cum este menționat în alte studii [43], un regim cu coeficienți de frecare ultra-scăzuți, combinat cu rate de uzură foarte scăzute este întâlnit în general în atmosfere umede, în cazul acoperirilor cu carbon, datorită faptului că legăturile de carbon active de pe suprafața de alunecare devin pasivate de hidrogen, radicalii OH și moleculele de apă. Astfel, o posibilă cauză a perioadei de rodaj observată în cazul probei S1 ar putea fi legată de valoarea de umiditate scăzută din incinta tribometrului, $Rh = 27,65\%$ comparativ cu valorile $Rh\%$ ale probelor S2 ($Rh = 41,29\%$) și respectiv S3 ($Rh = 30,60\%$). Cu toate acestea, toate acoperirile prezintă caracteristici mecanice adecvate, luând în considerare aplicația menționată anterior.

4.7. Concluzii

- Concluziile analizei morfologice și topografice sunt:
 - i. Acoperirile sunt omogene, amorfe, cu o suprafață netedă cu dimensiunea maximă a grăunților de $1 \mu\text{m}$ și nu prezintă porozitate aparentă.
 - ii. Microfotografiile SEM ale probelor în secțiune redau o bună aderență a acoperirilor la substratul din oțel.
 - iii. Probe S2, S3 prezintă formarea unor clusteri mai pronunțate pe suprafața stratului DLC.
 - iv. Grosimea stratului DLC este mai mare în cazul probelor acoperite la $250 \text{ }^\circ\text{C}$ comparativ cu cele acoperite la $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Creșterea temperaturii de depunere cu 25% în cazul probelor S3 compensează efectul indus de dublarea tensiunii de polarizare.
 - v. Suprafața probelor S1 (CrN / a-c:H) prezintă valori mai scăzute ale rugozității și este caracterizată de o densitate mai mare de vârfuri ascuțite.
 - vi. Rugozitatea nu este afectată de creșterea temperaturii de depunere în domeniu $180\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperaturi de depunere mai mari, pe proba S3 ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) se pot observa clusteri ușor mai mari pe suprafața acoperirilor.
- Concluziile investigației compoziției chimice a depunerilor DLC sunt:

- i. Având în vedere raportul carbon / hidrogen, acoperirea pe eşantionul S1 poate fi considerată DLC hidrogenat. Toate cele trei tipuri de depuneri carbonice DLC conţin preponderent hibridizării de tipul sp^2 specifice grafitului, dar se observă o creştere a raportului sp^3/sp^2 relativ de la 0,16 în cazul probei S1 la 0,28 şi respectiv 0,30 în cazul probelor S2 şi S3.
 - ii. În cazul probei S1, spectrele XPS ilustrează un conţinut preponderent de CrN (~ 80%) în suprafaţa stratului intermediar depus, caracterul metalic al depunerii crescând odată cu adâncimea.
 - iii. În cazul probelor S2 şi S3 se observă abateri uşoare de compoziţie procentuală elementară, în special la suprafaţa acoperiri, datorate în principal captării de hidrogen şi argon, ca rezultat al procesului de depunere, precum şi urme semnificative de oxidare.
 - iv. Probele S2 şi S3 prezintă spre substrat o scădere a conţinutului de crom şi de hidrogen. Conţinutul de carbon din strat creşte odată cu adâncimea.
 - v. Examinând compoziţia chimică a probelor S2 şi S3, acoperirile DLC în acest caz pot fi considerate ca straturi carbonice de tipul a:C-Me.
 - vi. Intensitatea spectrelor Raman scade în cazul probelor S2 şi S3 comparativ cu proba S1, datorită încorporării atomilor de crom în matricea a-C: H.
- Evaluarea aderenţei la substrat cu ajutorul metodei amprentării şi a metodei zgârierii a condus la următoarele concluzii:
 - i. Lăţimea porţiunii delaminate după amprentare este semnificativ mai redusă în cazul probei S1 ($28,43 \pm 3,23 \mu\text{m}$), în comparaţie cu probele S2 şi S3 ($64,96 \pm 5,33 \mu\text{m}$ respectiv $69,65 \pm 4,58 \mu\text{m}$).
 - ii. Stratul intermediar de nitrură de crom are un rol semnificativ în ceea ce priveşte reducerea propagării fisurilor.
 - iii. Deşi lăţimea porţiunii delaminate în cazul probei S1 este mai redusă, delaminarea în acest caz este mai pronunţată din cauza durităţii şi fragilităţii ridicate a stratului ceramic CrN intermediar.
 - iv. În cazul probelor S2 şi S3 gradul de delaminare este mai scăzut datorită durităţii mai reduse a depunerii DLC cât şi a substratului. Sistemul acoperire + substrat poate prelua mai bine solicitările care sunt induse de indenter.
 - v. Niciuna din probe nu a prezentat crăpături la colţurile amprentelor Vickers, dovedind o bună aderenţă la substrat.
 - vi. Pe parcursul testelor zgârierii pe nici una din probe nu au existat semne de fisuri (Lc1).
 - vii. Sarcinile critice Lc2 şi Lc3 au valori mai ridicate în cazul probei S1 acoperită cu DLC hidrogenat, fapt care indică o mai bună aderenţă la substrat.
 - viii. Stratul intermediar de CrN joacă un rol important în fenomenele care apar în timpul testelor la zgâriere, influenţând în mod favorabil aderenţa stratului DLC.
 - ix. Aderenţa la substrat a acoperirilor DLC este strâns legată de duritatea şi modulul de elasticitate al substratului.
 - x. Temperatura de depunere mai ridicată influenţează negativ duritatea substratului de oţel, cu implicaţii asupra sistemului acoperire + substrat.
 - Determinarea grosimii de strat s-a făcut cu ajutorul metodei ball-cratering. Creşterea temperaturii de depunere cu 25% a dus la creşterea grosimii stratului DLC în cazul probelor S3 comparativ probele S2, compensând efectul tensiunii de polarizare a substratului (-35 V în cazul probei S2, respectiv -70 V în cazul probei S3).

- Determinarea durtății straturilor subțiri DLC a fost efectuată prin metoda nanoindentării a condus la următoarele concluzii:
 - i. Valorile de duritate măsurate au fost mai ridicate în cazul probelor S1 ($13,69 \pm 3,01$ GPa), comparativ cu cele ale probelor S2 și S3 ($9,17 \pm 1,34$ GPa, respectiv $8,77 \pm 1,22$ GPa).
 - ii. Stratul DLC hidrogenat (a-c: H) depus la 180 °C pe proba S1, prezintă valori mai ridicate atât ale raportului H / E ($S1 = 0,1181$ față de $S2 = 0,0844$ și $S3 = 0,0897$) cât și ale raportului H^2 / E^2 ($S1 = 0,0140$ comparativ cu $S2 = 0,0071$ și $S3 = 0,0080$), indicând o mai bună caracteristică a rezistenței la uzură cât și capacitatea sporită de a absorbi energia fără a ceda.
 - iii. Spre deosebire de proba S1 care prezintă variații ale pantei ("pop-in") doar pe curba de încărcare, proba S2 prezintă modificări ale formei pantei și pe curba de descărcare, semnalând apariția efectului "pop-out". Aceste variații ale pantei curbelor pot fi puse pe seama valorii mai ridicate a modulului de elasticitate Young ($S1 = 115,88$ GPa și $S2 = 108,60$ GPa) și a capacității reduse de a se deforma fără să fisureze fapt confirmat și de zona mică de histerezis dintre curbele "pop-in" și "pop-out".
 - iv. Proba S3 nu prezintă variații ale pantelor curbei sarcină-deplasare, fapt care se poate datora valorii mai scăzute a modulului lui Young ($S3 = 97,78$ GPa) și implicit unei capacități sporite a stratului DLC de a se deforma sub acțiunea forței indenterului.
- Comportamentul la uzură a fost evaluat folosind un tribometru de tip „pin on disc” fiind observate următoarele:
 - i. Coeficientul de frecare măsurat în cazul probelor S2 și S3 se păstrează relativ constant pe parcursul întregii perioade de alunecare.
 - ii. Spre deosebire de celelalte probe, proba S1 prezintă la începutul testelor un coeficient de frecare static mai mare ($COF=0,2$), ca apoi acesta să scadă pe parcursul distanței de alunecare la $COF=0,12$.
 - iii. Valorile coeficienților de frecare în cazul celor trei tipuri acoperiri DLC sunt scăzute comparativ cu coeficientul de frecare măsurat pe substratul metalic neacoperit ($COF \approx 0,8$), acestea situându-se între $0,11$ și $0,15$.
 - iv. Diferențele dintre valorile rugozității măsurate pe suprafețele acoperirilor DLC sunt minime: S1 - $Ra = 17,25$ nm, S2 - $Ra = 18,53$ nm și respectiv S3 - $Ra = 17,98$ nm.
 - v. Rata de uzură a probei S1 - $2,42 \times 10^{-8}$ mm³/N/m este mult mai mică în comparație cu aceea a celorlalte probe: $4,73 \times 10^{-8}$ mm³/N/m respectiv $5,01 \times 10^{-8}$ mm³/N/m.

CAPITOLUL 5. CARACTERIZAREA DEPUNERILOR DLC PE SUBSTRATUL METALIC 100Cr6

5.1. Evaluarea caracteristicilor morfologice și topografice ale straturilor subțiri

5.1.1. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Se poate observa din imaginile SEM prezentate în figura 5.1 existența unor acoperiri DLC bine conturate [26], care au caracter amorf (figura 5.1a) și o bună aderență la substratul metalic explicată prin existența unui nivel scăzut a conținutului de oxigen la interfața sistemului [62].

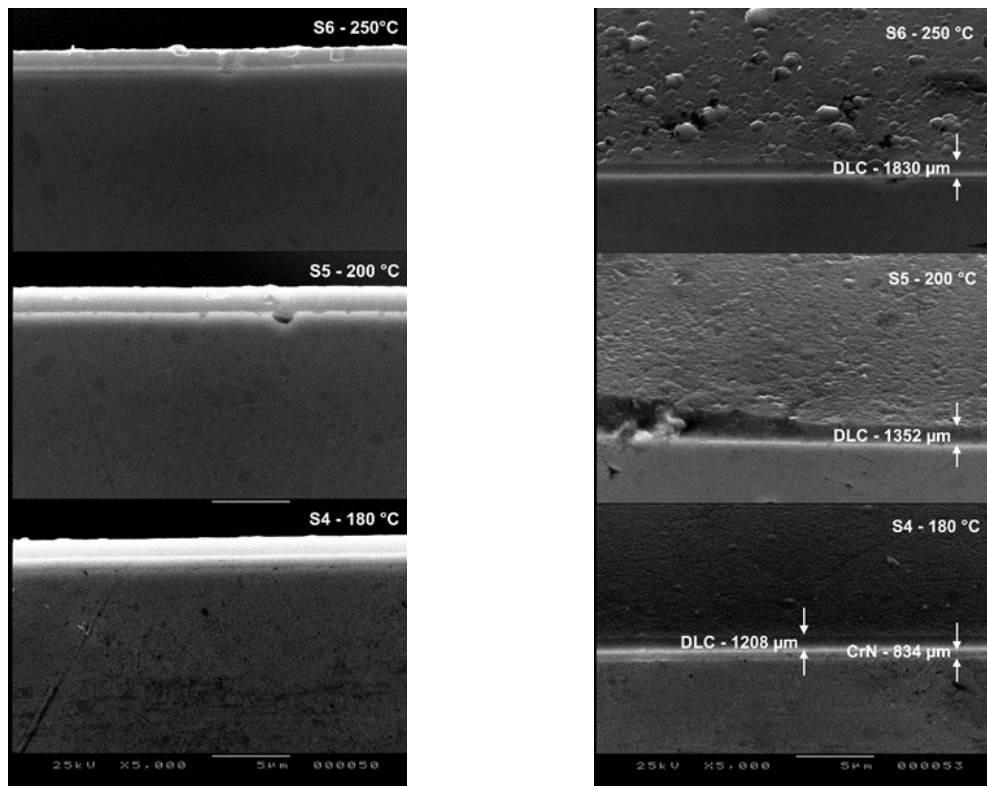


Figura 5.1 Microfotografiile SEM ale probelor cu substrat metalic 100Cr6:
 (a) secțiune;
 (b) suprafață

Suprafața depunerilor carbonice prezentată în imaginile din figura 5.1b este foarte netedă, omogenă, compactă și nu prezintă porozitate aparentă. Microfotografiile SEM realizate pe suprafața probelor cu un ordin de mărire x5000 indică faptul că există tendința de formare a unor aglomerări (clusters) pe suprafața probelor. Acest fenomen este în strânsă legătură cu temperatura de depunere. Pe măsură ce temperatura de depunere crește, la nivelul suprafeței straturilor carbonice apar centre de germinare / nucleație care se dezvoltă mai ușor și câștigă în dimensiuni (S5, S6) [21].

5.1.2. Microscopia de forță atomică (AFM)

Rugozitatea și topografia acoperirilor DLC a fost determinată utilizând microscopia de forță atomică - AFM. Suprafețele studiate au dimensiunile de 20 x 20 μm, rezultatele fiind prezentate în tabelul 5.1.

Din microfotografiile AFM (figura 5.3) se poate observa existența unor vârfuri orientate de formă aciculară pe suprafețele straturilor subțiri. Valorile rugozității R_a măsurate pe cele trei tipuri de probe se situează între 18,30 și 19,71 nm, indicând faptul că filmele carbonice au porozitate mică. Suprafața probei pe care a fost depus stratul DLC hidrogenat (a-c: H), depus la 180 °C, este mai compactă, uniformă și netedă decât a celorlalte celelalte probe. Calitatea suprafeței este dependentă în mare măsură de rugozitatea suprafeței substratului și de parametrii de depunere [67]. Din figura 5.2 se poate observa că după acoperirea DLC rugozitatea valorile rugozității au scăzut simțitor. În general la începutul procesului de acoperire rata de depunere a DLC este mai mare pe vârfurile și la baza neregularităților suprafeței substratului. Mai apoi, pe parcursul procesului de depunerea a stratului DLC, rata de depunere crește pe lateralele neregularităților și tinde să umple concavitățile [67].

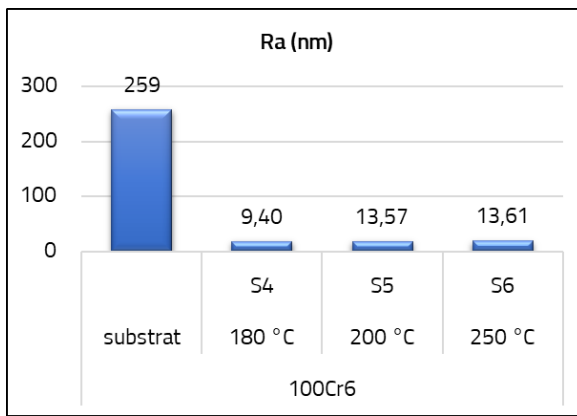


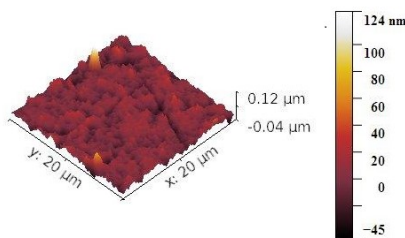
Figura 5.2 Valorile medii ale parametrului de rugozitate Ra pentru epruvetele din 100Cr6

Parametrul Ra interpolat din AFM arată că diferențele de rugozitate dintre cele trei tipuri de probe sunt minimale. Proba S4 prezintă valori ale rugozității mai scăzute decât în cazul probelor S5 și S6. Diferențele dintre acoperirile cu strat carbonic dopat cu atomi de crom (a-c: Me) nu sunt semnificative S5 (Ra = 18,75 nm) și S6 (Ra = 19,71nm), ceea ce înseamnă că variația temperaturi de depunere nu influențează rugozitatea suprafeței probelor.

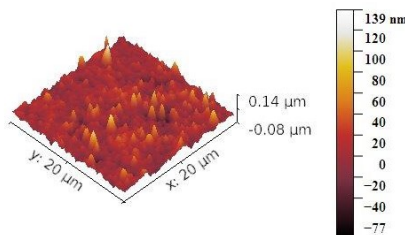
Tabelul 5.1 Parametrii de rugozitate ai stratului DLC pe epruvetele din 100Cr6

Serie de probe	RMS (nm)	Ra (nm)	Rsk	Rku
Valori interpolate				
S4	18,30	9,40	0,9656	10,5636
S5	18,75	13,57	0,9147	6,7271
S6	19,71	13,61	0,1947	7,0981

S4 - 180 °C



S5 - 200 °C



S6 - 250 °C

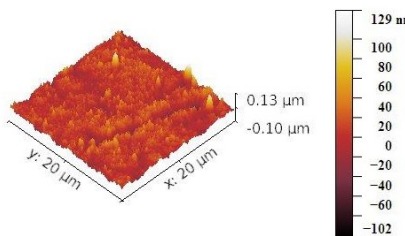


Figura 5.3 Microfotografiile AFM ale stratului DLC pe epruvetele din 100Cr6

Analizând valorile parametrilor de topografie Rsk și Rku a suprafețelor probelor S4, S5, S6 determinați prin microscopia de forță atomică, pot fi făcute anumite observații. Parametrul kurtosis de suprafață are valori Rku > 3 indicând o densitate mare de vârfuri ascuțite și prin urmare un caracter "leptocurtic" al suprafețelor investigate. Densitate mai mare de vârfuri pe suprafața stratului DLC prezintă proba S1.

Pe de altă parte, parametrului Rsk care indică gradul de simetrie al vârfurilor față de planul mediu are valori Rsk > 0, dar destul de apropiate de această valoare, indicând un anumit grad de polarizare a vârfurilor, mai puțin accentuat în cazul probei S6 [32].

Rezumând rezultatele obținute cu ajutorul microscopiei de forță atomică -AFM se poate spune că suprafețele celor trei tipuri de probe sunt uniforme, prezintă o rugozitate scăzută, cu dimensiuni maxime ale grăunțurilor de 1μm, aspectul morfologic este asemănător. Proba S4 acoperita cu DLC hidrogenat la temperatura de 180 °C se remarcă totuși printr-o rugozitate mai redusă a suprafeței și un număr mai mare de vârfuri cu grad mai ridicat de polarizare.

5.1.3. Caracterizarea structurii depunerilor DLC prin difracția radițiilor X

Difractogramele XRD ale probelor S4, S5, S6 obținute prin difracție de raze X cu unghi de incidență mic - razant (Grazing Incidence X Ray Diffraction – GIXRD) și difracție de raze X simetrică Bragg-Brentano (XRD) sunt prezentate în figurile 5.4, 5.5.

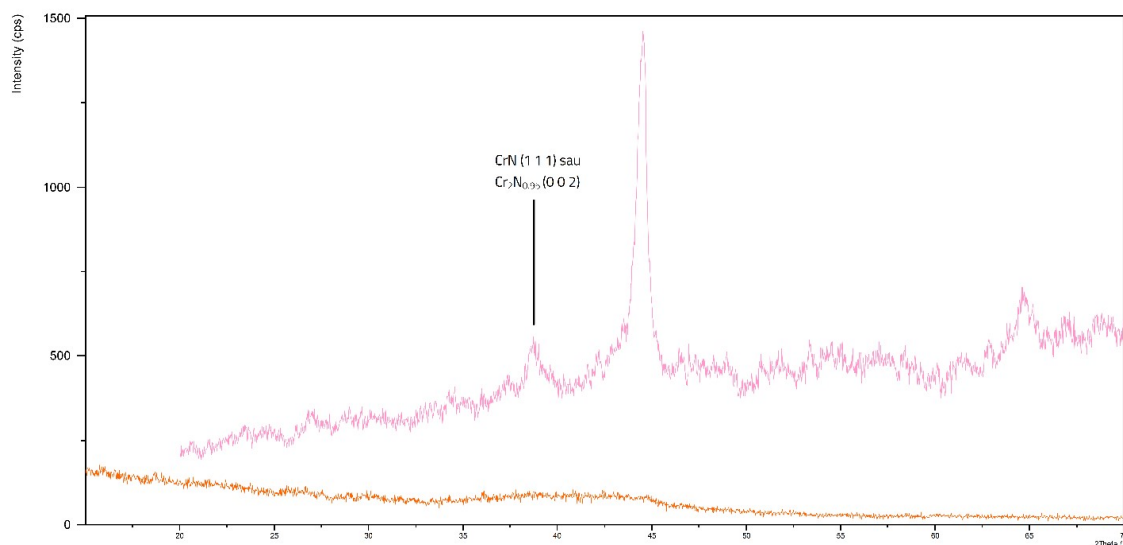


Figura 5.4 Proba S4 - röntgenogramă obținută prin difracție simetrică (magenta, XRD) și prin difracție cu unghi de incidență mic ($\Omega = 2^\circ$, maro, GIXRD)

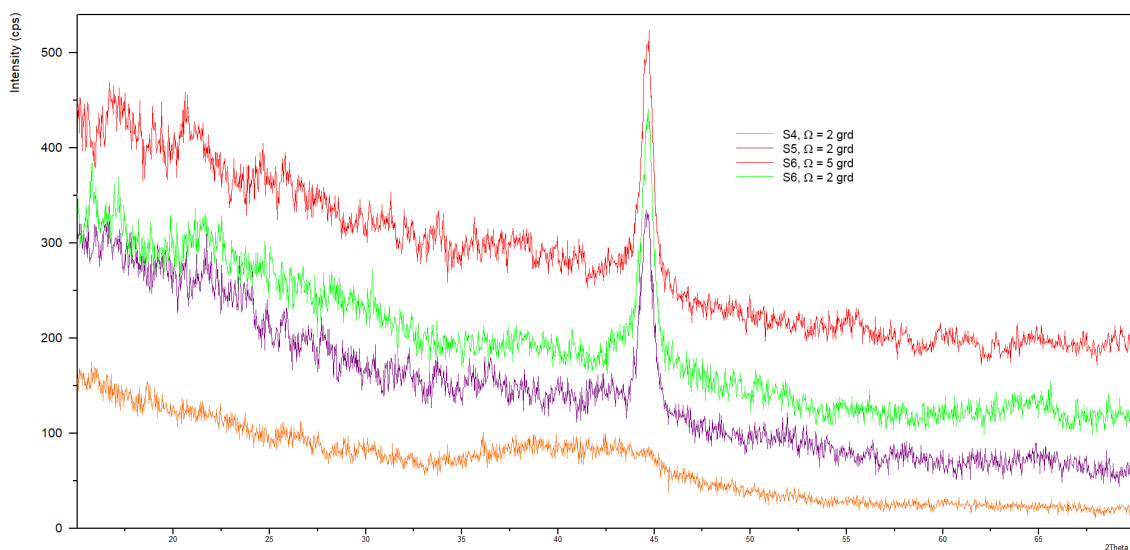


Figura 5.5 Röntgenogramă obținută prin difracție cu unghi de incidență mic (GIXRD)

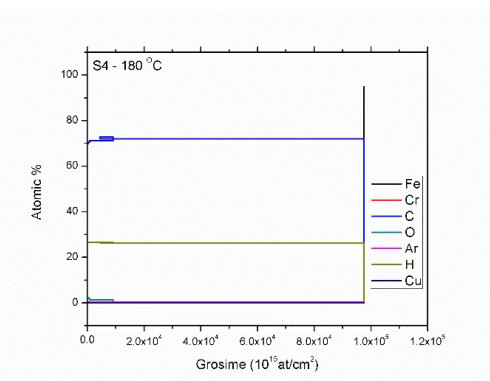
În configurație simetrică –XRD (figura 5.4), difractograma probei S4 (de culoare magenta) indică prezența unui peak de difracție la aprox. 45° care ar putea fi atribuit soluției solide de ferită din substratul de oțel 100Cr6 (AISI 52100) și un peak de difracție localizat la $2\theta = 38,79^\circ$, care ar putea fi atribuit stratului intermediar de nitrură de crom, datorită difracției pe planele (1 1 1) ale fazei cubice cu fețe centrate (CFC) a compusului CrN sau (0 0 2) ale fazei hexagonale corespunzând - $\text{Cr}_2\text{N}_{0,95}$. Reducând unghiul omega, în configurația cu unghi de incidență scăzut -GIXRD, intensitatea peakului de difracție situat la $\sim 45^\circ$ scade semnificativ (difractograma de culoare maro). În figura 5.5 care prezintă difractogramele probelor S5 și S6, se poate observa că peakul de difracție ce corespunde

compusului CrN situat la $2\theta = 38,79^\circ$ nu mai este prezent. Deoarece nici una din difractograme nu conține alte vârfuri de difracție evidente care să corespundă unor legături cristaline a carbonului, se poate afirma că depunerile DLC au un caracter preponderent amorf.

5.2. Investigarea compoziției chimice a depunerilor DLC

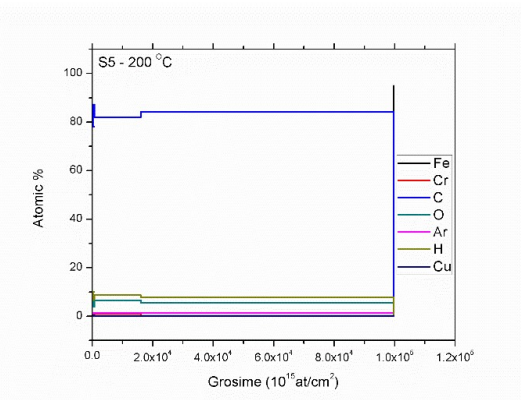
5.2.1. Metodele Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) și Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Compoziția chimică a probelor a fost determinată utilizând metodele RBS și ERDA, rezultatele fiind prezentate în figura 5.6. Evoluția compoziției chimice a stratului DLC depus pe proba S4 prezentată în figura 5.6a este stabilă în secțiune. Conținutul de H se situează la o valoare $\geq 26,40\%$ at, iar cel de C la o valoare $\geq 69,95\%$ at confirmând astfel caracterul hidrogenat al acoperirii DLC.



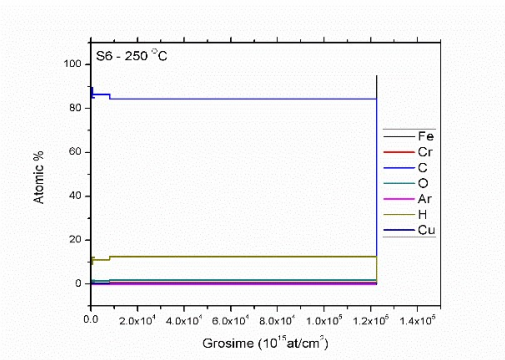
Grosime	Fe	Cr	C	O	Ar	H	Cu
10^{15} at/cm ²	% at	% at	% at	% at	% at	% at	% at
317	0	0,29	69,95	2,44	0,45	26,58	0,27
316	0	0,23	70,57	1,93	0,45	26,58	0,21
709	0	0,16	71,22	1,4	0,46	26,58	0,15
9000	0	0	72,95	0	0,47	26,57	0
4500	0	0,04	71,99	0,4	0,46	26,4	0,04
97509	94,98	0	1	0	0	0	0

a)



Grosime	Fe	Cr	C	O	Ar	H	Cu
10^{15} at/cm ²	% at	% at	% at	% at	% at	% at	% at
566	0	1,3	78,09	8,76	1,25	10,11	0,43
220	0	0,58	87,24	3,83	1,4	6,74	0,18
706	0	1	81,99	6,66	1,32	8,67	0,32
16000	0	0,82	84,19	5,48	1,35	7,86	0,26
99624	94,98		2	0	0	0	0

b)



Grosime	Fe	Cr	C	O	Ar	H	Cu
10^{15} at/cm ²	% at	% at	% at	% at	% at	% at	% at
1478	0	0,59	84,96	1,75	0,01	12,16	0,51
551	0	0,29	89,6	0,88	0,01	8,94	0,25
742	0	0,49	86,47	1,47	0,01	11,11	0,43
8000	0	0,63	84,34	1,87	0,01	12,59	0,54
122453	94,98	0	2	0	0	0	0

c)

Figura 5.6 Compoziția chimică în procente atomice ca funcție de adâncime: a) proba S4; b) proba S5; c) proba S6

În cazul probelor S5 și S6, ca urmare a tehnologiei de depunere PVD, în compoziția procentuală elementară a straturilor subțiri se poate observa existența argonului și a hidrogenului. Pe de altă parte, deoarece pentru secționarea transversală a probelor a fost folosită metoda electroeroziunii cu fir de Cu, pentru a nu inducă tensiuni și a nu distruge coeziunea la nivelul sistemului strat + substrat, în compoziția chimică se regăsesc cantități reduse de cupru și oxigen. Aceste elemente provin din reacțiile de oxidare / reducere ca urmare a descărcărilor electrice ce au loc în mediul dielectric, între probă care se află la catod și firul de cupru care se află la anod în timpul procesului de electroeroziune [65]. Spectrele RBS ale probelor S5 și S6 prezintă la suprafața depunerii DLC mici variații ale compoziției atomice procentuale, datorate absorbției hidrogenului și argonului pe perioada procesului de depunere cât și a unui fenomen de oxidare. Deoarece diferențele de masă atomică dintre C și N precum și dintre Fe și Cr sunt mici, în cazul probei S4 stratul de nitrură de crom nu este clar vizibil pe spectrele RBS. Ținând cont de compoziția chimică a acoperirilor, straturile DLC depuse pe probele S5 și S6 pot fi apreciate ca fiind de tipul a:C–Me, dopate cu Cr.

5.2.2. Metoda spectroscopiei Raman

Spectrele acoperirilor DLC obținute cu ajutorul metodei Raman prezentate în figura 5.7, conțin două benzi de intensitate mai ridicată în intervalul dintre 900 cm^{-1} și 1800 cm^{-1} . Aceste benzi sunt caracteristice acoperirilor carbonice care conțin atomi de carbon hibridizați sp^2 . Grafitul are numai câteva benzi vizibile în spectrele Raman. Banda G cu un vârf pronunțat poziționat în jurul valorii 1580 cm^{-1} corespunzând materialelor carbonice amorfe care au totuși legături de tip sp^2 [66], atribuită mișcării de întindere în plan a legăturii perechilor de atomi de C (sp^2) și banda D cu un vârf de intensitate mai mică poziționat în jurul valorii de 1360 cm^{-1} corespunzând grafitului microcristalin, atribuită mișcării de vibrație dispersive a atomilor de C, și produsă de existența unor defecte în rețeaua de grafit [29,42].

Tabelul 5.2 Valorile rezultate din deconvoluția benzilor largi obținute în urma analizei Raman

Proba	ID	IG	ID/IG	ω_{\max} (cm^{-1})	ω_D (cm^{-1})	FWHM (G) (cm^{-1})	FWHM (D) (cm^{-1})
S4	364,77	481,29	0,76	1588,50	1361,30	110,30	310,88
S5	65,68	74,70	0,88	1584,04	1357,17	137,25	320,85
S6	72,10	82,13	0,88	1585,40	1359,10	133,22	325,46

Scăderea în intensitate a vârfurilor benzilor G și D din spectrele Raman corespunzând probelor S5 și S6 comparativ cu proba S4 se datorează înglobării atomilor de Cr în matricea depunerii carbonice și creșterii gradului de reflexie a acoperirii. Cu cât gradul de dezordine din matricea stratului carbonic este mai ridicat cu atât benzile G și D sunt mai largi, iar banda D câștigă în intensitate comparativ cu banda G. Acest comportament poate fi regăsit în spectrele probelor S5 și S6 [2,64]. Raportul I (D)/I (G) dă informații asupra prezenței defectelor în structura materialelor carbonice, precum și asupra raportului sp^3/sp^2 . Valori scăzute ale raportului I (D)/I (G), indică un conținut ridicat al legăturilor carbonice de tip sp^3 [82]. Din această perspectivă se poate observa că acoperirile carbonice depuse pe probele S5 și S6 prezintă un caracter amorf mai pronunțat.

Scăderea valorii lui ω_{max} , lărgirea benzii G, care se datorează mărimii clusterelor, distribuțiilor clusterelor și distorsiunilor rețelei, precum și creșterea valorii raportului I (D)/I (G) sunt celelalte observații care legate de încorporarea atomilor de metal în matricea a-C: H [59].

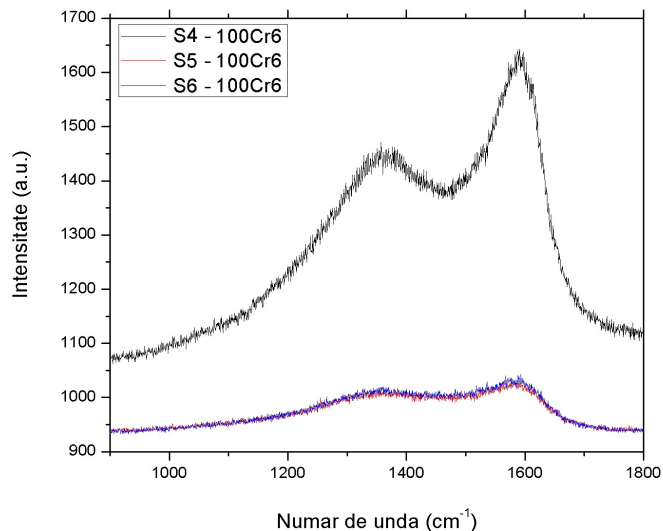


Figura 5.7 Spectrele Raman ale celor trei tipuri de acoperiri DLC pe oțelul 100Cr6

5.3. Evaluarea aderenței la substrat

5.3.1. Metoda amprentării

Una din metodele folosite pentru evaluarea aderenței acoperirilor DLC la substratul metalic a fost metoda amprentării. Deoarece substratul metalic pe care au fost depuse straturile DLC a fost în prealabil tratat termic la o duritate medie de 61,7 HRC, pentru efectuarea experimentelor a fost folosit un durimetru Rockwell cu o sarcină de indentare de 150 kgf echipat cu un penetrator cu vârf de diamant de formă conică cu unghiul la vârf de 120°. S-au urmărit în principal aspecte legate de modul în care apar și se propagă fisurile la nivelul depunerilor, forma acestora, dimensiunea zonei delaminate de la marginea amprentelor.

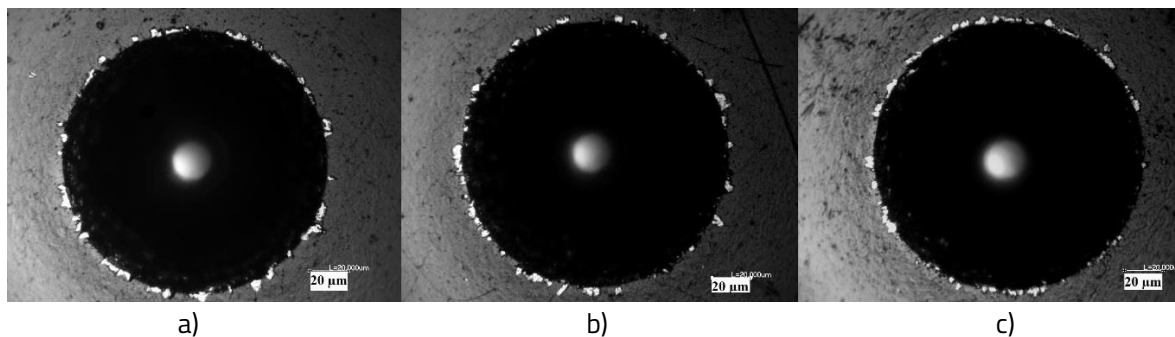


Figura 5.8 Forma amprentelor de pe suprafața probelor 100Cr6 + DLC:

(a) proba S4; (b) proba S5; (c) proba S6.

După cum se poate observa în figura 5.8, niciuna din probe nu prezintă fisuri la marginea zonei amprentate, fapt care dovedește o rezistență la rupere a sistemului strat + substrat adecvată. Imaginile microscopice au arătat o delaminare mică la marginile amprentelor, dovedind un bună aderență a stratului DLC pe substrat. Ampretele obținute după indentare pot fi clasificate ca având

indici de aderență acceptabili HF1 sau HF2. Caracterul amorf al depunerilor DLC face ca la marginea suprafeței amprentelor să nu existe fisuri sau combinații de fisuri și delaminări ale stratului subțire după indentare.

5.3.2. Metoda zgârierii

Aspectul morfologic al suprafețelor celor trei tipuri de acoperiri DLC rezultat în urma testului zgârierii este prezentat în figura 5.9. Analizând comportamentul straturilor subțiri prin prisma tipurilor de procese distructive care au loc pe suprafața probelor, ca de exemplu: apariția fisurilor, modul de orientare al acestora, apariția delaminărilor, aspectul acestora, straturile DLC pot fi încadrate în două categorii: proba S4 acoperită cu CrN / a-c: H pe de o parte și probele S5 și S6 acoperite cu a-c:Me pe de altă parte. Este important de remarcat pentru început că atât în cazul probei S4, cât și în cazul probelor S5 și S6 pe parcursul testului la zgâriere nu s-a observat apariția și formarea fisurilor (Lc1) înainte de apariția primelor delaminări, confirmându-se astfel rezultatele experimentale anterioare.

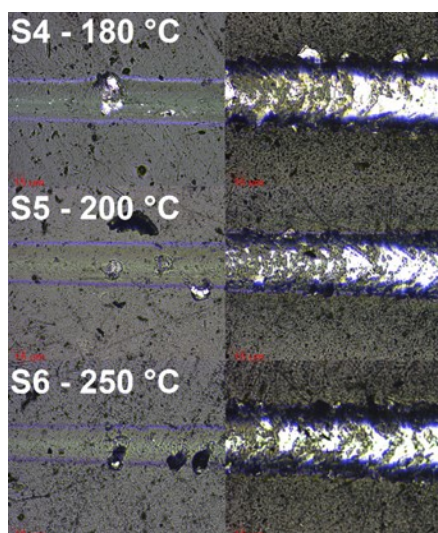


Figura 5.9 Imagini ale suprafeței probelor 100Cr6 + DLC în urma testului la zgâriere: Lc2 – apariției primelor delaminări (partea stângă); Lc3 - degradarea în proporție mai mare de 50% a stratului DLC (partea dreaptă)

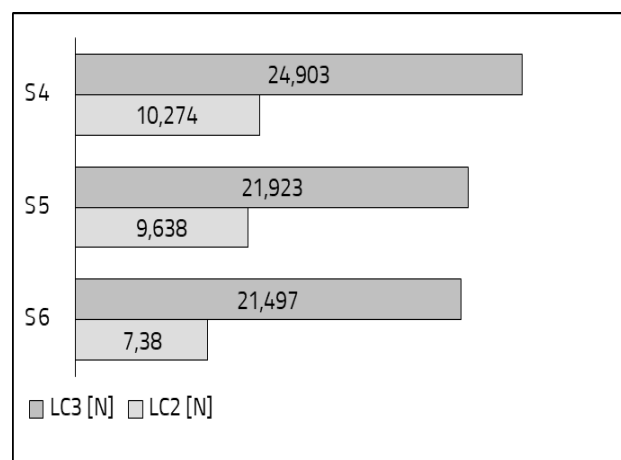


Figura 5.10 Variația sarcinilor critice (valori medii) în funcție de tipul de acoperire, pentru epruvetele din 100Cr6 + DLC

Comportamentul la zgâriere al probei S4 este influențat de stratul intermediar de CrN care datorită modulului de elasticitate mai ridicat conferă o rigiditate crescută stratului DLC. Delaminarea în acest caz este de tipul "wedging / spallation" [14] acoperirea nefiind capabilă să se deformeze plastic, tensiunile de compresiune / forfecare induse sub acțiunea indentorului formează fisuri în secțiunea acestuia. Prin dislocarea și spargerea unor porțiuni din acoperire, zona delaminată avansează odată cu indentorul.

Procesele distructive de delaminare a stratului subțire observate în cazul probelor S5 și S6 sunt de tipul "recovery spallation" și sunt cauzate de relaxarea sistemului strat + substrat. Delaminarea apare în acest caz în spatele indentorului, pe măsură ce acesta avansează pe suprafața probei și poate fi atribuită deformării plastice a substratului metalic combinată cu revenirea elastică a stratului DLC, între strat și substrat apărând tensiuni de forfecare.

Diferențele dintre valorile sarcinilor critice Lc3 măsurate pe cele trei probe nu sunt semnificative arătând faptul că toate cele trei tipuri de acoperiri DLC prezintă o bună aderență la substratul metalic. Cu toate acestea, valorile critice Lc2 și Lc3 mai mari în cazul probei S1 acoperite cu DLC hidrogenat (a-c: H), indică o mai bună aderență la substrat (figura 5.10). Duritatea ridicată a stratului intermediar de CrN influențează în mod favorabil aderența stratului DLC [76].

5.4. Determinarea grosimii de strat DLC

Determinarea grosimii straturilor subțiri a fost efectuată cu ajutorul metodei ball-cratering. Pe fiecare din cele trei tipuri de straturi DLC au fost executate 5 măsurători, în plus în cazul probei S4 au fost făcute încă 5 determinări pentru determinarea grosimii stratului de CrN. Eroarea de măsurare a fost considerată abaterea medie pătratică de la media pătrată a valorilor măsurate. Aceste valori au fost ulterior folosite pentru ajustarea sarcinii de apăsare a indenterului la determinarea durității prin nanoindentare în concordanță cu ISO 14577/4 [90]. Grosimea stratului subțire DLC este unul din parametrii care poate influența rezultatele determinărilor de duritate.

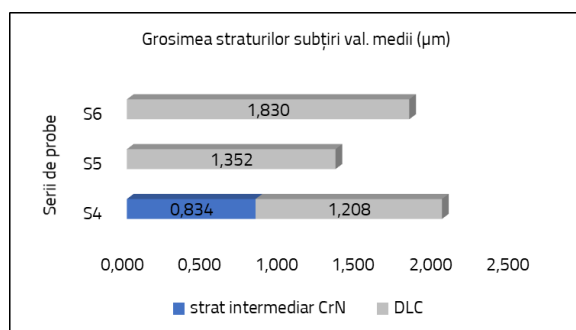


Figura 5.11 Variația grosimii acoperirilor DLC (valori medii) pe epruvetele din 100Cr6

Din figura 5.11 se poate observa că în cazul probelor S5 (1,352 μm) și S6 (1,830 μm) acoperite cu un strat subțire DLC dopat cu Cr (a: C-Me), grosimea este influențată de temperatura de depunere. Diferența de grosime a stratului DLC în acest caz poate fi explicată prin faptul că proba S6 fiind conectată la un potențial negativ mult mai mare (-70 V) față de proba S5 (-35 V), nivelul de bombardare cu ioni al suprafeței este mai ridicat, fenomen care poate să ducă însă la

smulgerea și repulverizarea atomilor din stratul deja depus și implicit la scăderea în grosime a acestuia. Creșterea temperaturii de depunere a stratului DLC în cazul probei S6 contracarează acest proces. Comparând probele S4 și S5 se poate observa faptul că folosind aceeași tensiune de polarizare (-35 V) și crescând temperatura de depunere de la 180 °C la 200 °C, se obține o creștere în grosime a stratului DLC.

5.5. Evaluarea durității straturilor subțiri DLC

Pentru determinarea durității și a modului lui Young a fost folosită metoda nanoindentării, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 5.5. Au fost efectuate minim 40 de determinări pe fiecare probă, eroarea de măsurare fiind considerată ca fiind abaterea de la media aritmetică a valorilor obținute prin nanoindentare. Au fost considerați de interes pentru comportamentul acoperirilor cu straturi subțiri următorii indicatori:

- Raportul H/E care dă informații asupra rezistenței la uzură a stratului subțire depus; valorile ridicate indică rezistență sporită la rupere a stratului de acoperire.
- Raportul H^2/E^2 care oferă informații asupra capacității straturilor de a absorbi elastic energia fără a ceda.

- Raportul H^3/E^2 care prezintă informații asupra rezistenței materialului la deformarea plastică; valorile scăzute ale acestui raport indică o rezistență slabă la deformarea plastică.

Tabelul 5.5 Valorile parametrilor determinați prin nanoindentare

Probe	Duritatea Vickers HV (O&P)	Duritate HIT (O&P) [GPa]	Modulul lui Young EIT (O&P) [GPa]	H/E	H^2/E^2	H^3/E^2
S4	955,51 ± 148,11	10,32 ± 1,59	94,05 ± 10,38	0,1097	0,0120	0,1242
S5	886,48 ± 94,86	9,57 ± 1,02	119,03 ± 9,55	0,0804	0,0065	0,0619
S6	747,41 ± 119,78	8,07 ± 1,29	86,48 ± 10,58	0,0933	0,0087	0,0703

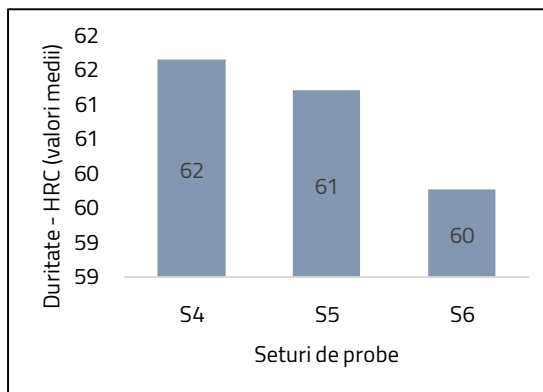


Figura 5.12 Evoluția durității medii a sistemului substrat + strat DLC în funcție de temperatura de depunere a straturilor subțiri pe epruvetele din 100Cr6

Analizând rezultatele din tabelul 5.5 se observă o tendință de scădere a durității odată cu ridicarea temperaturii de depunere. Pe de altă parte, modulul de elasticitate Young are tendința de creștere în intervalul de temperatură 180 - 200 °C (S4, S5), pentru ca apoi odată cu creșterea temperaturii să scadă simțitor (S6), fapt care poate să indice în acest caz un caracter amorf mai pronunțat, observație susținută de ipotezele anterioare.

Datorită durității ridicate și a modulului de elasticitate scăzut, probele S4 depuse la temperatura de 180 °C (a-c: H) au valori mai mari ale raportului H/E (0,1097) comparativ cu probele S5 și S6 (0,0804 respectiv 0,0933), indicând un comportament la uzură mai bun. De asemenea valorile raportului H^2/E^2 cât și ale raportului H^3/E^2 , prezintă o capacitate mai mare a probelor S4 de a absorbi elastic energia și o rezistență mai ridicată la deformare plastică.

Aceste deducții sunt susținute și de valorile ridicate ale sarcinilor critice Lc2 și Lc3 determinate prin metoda zgârierii, confirmând rezistența sporită a probelor S4 la formarea și propagarea fisurilor cât și aderența sporită la substrat. Suplimentar determinărilor de duritate prin nanoindentare, au fost făcute și determinări de duritate folosind metoda Rockwell, pentru a evalua modul în care temperatura de depunere a straturilor subțiri DLC influențează duritatea substratului. Valorile medii ale durității măsurate pe cele trei tipuri de probe sunt expuse în figura 5.12. Se observă o evoluție invers proporțională a durității cu temperatura, duritatea sistemului substrat + strat DLC fiind cel mai puternic afectată în cazul probei S6 depuse la 250 °C. În acest caz, scăderea în duritatea a fost de ~4,4%, comparativ cu duritatea substratului înainte de depunere. Duritatea substratului metalic este mai puțin influențată de temperatura de depunere în cazul probelor S4 și S5, valoarea prag a temperaturii situându-se între 200 °C și 250 °C.

Figura 5.13 transpune grafic variația adâncimii de penetrare în funcție de forța aplicată în timpul indentării și durata de timp propriei probei S4 acoperită cu strat carbonic la temperatura de 180 °C. Figura 5.14 transpune grafic curbele încărcare-descărcare, reprezentând variația forței aplicate în timpul indentării în funcție de adâncimea de penetrare propriei probei S4.

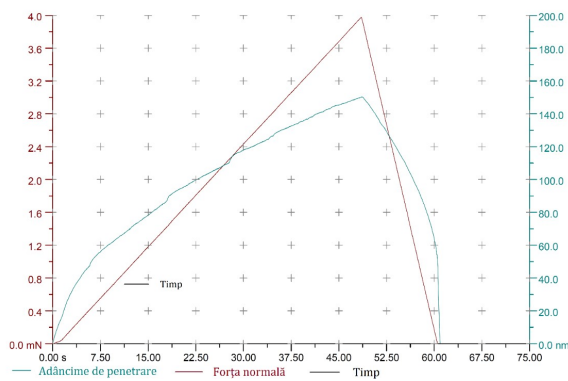


Figura 5.13 Reprezentarea grafică a variației adâncimii de penetrare în funcție de forța de apăsare și de timp - proba S4

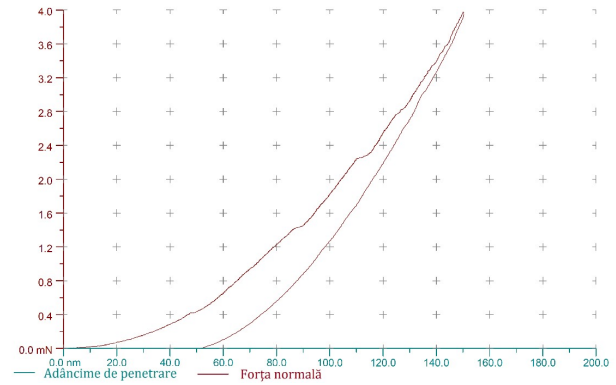


Figura 5.14 Curba tipică sarcină-deplasare – proba S4

Curbele sarcină- deplasare proprii probelor S4 și S6 prezintă pe curbele de încărcare variații ale pantei "pop-in". În cazul probei S4 aceste variații apar mai devreme. Prima variație "pop-in" la o valoare a forței de apăsare de ~1,5 mN și o adâncime de penetrare de ~ 90 nm. A doua variație "pop-in" pe curba de încărcare a probei S4 este vizibilă la o valoare a forței de apăsare de ~2,2 mN și o adâncime de penetrare de ~ 120 nm, valori care corespund cu prima variație "pop-in" a curbei de încărcare propriei probei S6. Un comportament similar cu al probei S6 îl are și proba S5 (figura 5.19 b). Variațiile de tipul "pop-in" a curbelor de încărcare indică apariția unor evenimente distructive la nivelul depunerilor carbonice datorate sarcinii aplicate la nanindentare: micro-fisuri, formarea dislocațiilor, apariția unor solicitări transversale la limita dintre grăunți în cazul structurilor microcristaline, sau apariția unor transformări de fază.

Probele S5 și S6 prezintă modificări ale formei pantei și pe curba de descărcare, semnalând apariția efectului "pop-out" la valori apropiate ale forței de descărcare și adâncimii de penetrare . Aceste variații ale alurii curbei de descărcare nu sunt vizibile în cazul probei S4.

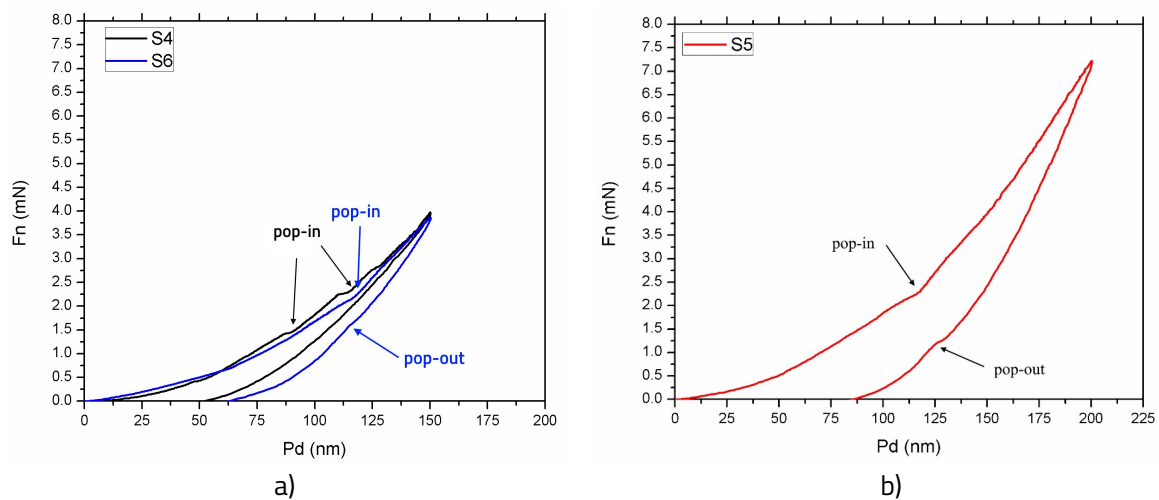


Figura 5.19 Curbele tipice sarcină-deplasare:
(a) proba S4 și S6; (b) proba S5

Comportamentul probei S4 la nanoindentare poate fi explicat prin prisma valorilor mai ridicate ale durtății stratului DLC (10,32 GPa) combinate cu o rigiditate crescută a stratului intermediar de CrN, precum și a unui conținut mai pronunțat de microcristalite și legături carbonice de tip sp³. O contribuție în acest sens o poate avea și durtatea mai ridicată a substratului metalic. Zona de histerezis redusă a curbelor de încărcare-descărcare pe care proba S4 o prezintă și raportul H/E confirmă de asemenea capacitatea diminuată de deformare plastică a depunerii DLC în acest caz.

5.6. Caracterizarea comportamentului la uzură

Analizând variația coeficientului de frecare raportată la distanța de alunecare (figura 5.20), se poate evidenția că în cazul probei S5 aceasta este relativ stabilă, indiferent de distanța de alunecare. Coeficientul de frecare static (punct de start) al probei S5 este mai ridicat, pentru ca apoi acesta să scadă la valoarea medie COF=1,20 și să se mențină constant pe tot parcursul testului. Toate cele trei probe au un comportament adecvat la uzură, caracterizat prin coeficienți de frecare scăzuți (figura 5.21) și rate foarte mici de uzură (S4 - K = 5,14 × 10⁻⁸ mm³/N/m, S5 - K = 5,77 × 10⁻⁸ mm³/N/m, S6 - K = 2,8 × 10⁻⁷ mm³/N/m). Valorile coeficienților de frecare ai acoperirilor DLC sunt semnificativ mai mici în comparație cu valoarea coeficientului de frecare a substratului metalic neacoperit, testat în condiții identice ~ 0,8. Testele au fost repetate și rezultatele s-au dovedit a fi reproductibile.

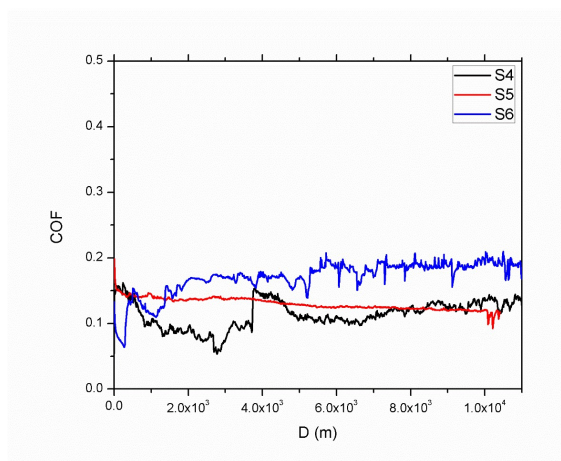


Figura 5.20 Variația coeficientului de frecare cu distanța de alunecare în funcție de temperatura de rodaj a straturilor DLC pe epruvetele din 100Cr6

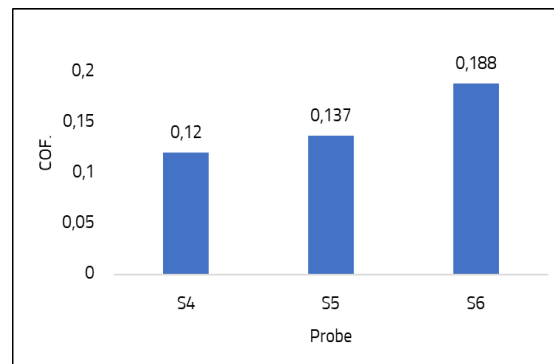


Figura 5.21 Evoluția coeficientului de frecare în funcție de tipul de depunere a straturilor DLC pe epruvetele din 100Cr6

Variația valorii coeficientului de frecare cu distanța de alunecare este diferită între probe. Coeficientul de frecare este mare la începutul testelor, ~ 0,18 în cazul probei S5, și scade treptat până la o valoare medie mai redusă de 0,12, după rodaj. Dimpotrivă, probele S4 și S6 nu prezintă în mod esențial o perioadă de rodaj. Coeficientul de frecare în stadiul inițial de alunecare a fost ~0,13 în cazul probei S4 și a rămas la valori apropiate pe tot parcursul testului. Spre deosebire de probele S4 și S5, proba S6 prezintă o scădere semnificativă a coeficientului de frecare la începutul testului ~0,07, pentru ca apoi acesta să crească și să rămână relativ constant în jurul valorii ~0,18.

Valorile de rugozitate ale suprafețelor acoperirilor sunt: S4 - Ra = 18,30 nm, S5 - Ra = 18,75 nm și respectiv S6 - Ra = 19,71 nm, indicând diferențe minimale între cele trei tipuri de acoperiri DLC. Prin urmare, efectul rugozității suprafeței nu poate fi un factor determinist pentru analiza comparativă a fricțiunii și uzurii în cazul acestor tipuri de acoperiri.

În cazul acoperirilor cu straturi carbonice așa cum este menționat în alte studii [43], un regim cu coeficienți de frecare ultra-scăzuți, combinat cu rate de uzură foarte scăzute este întâlnit în general în atmosferele umede, datorită faptului că legăturile de carbon active de pe suprafața de alunecare devin pasivate de hidrogen, radicalii OH și moleculele de apă. Astfel, o posibilă cauză a perioadei de rodaj observată în cazul probei S5 ar putea fi legată de valoarea de umiditate scăzută din incinta tribometrului, Rh = 27,65% comparativ cu valorile Rh% ale probelor S4 (Rh = 40,40%) și respectiv S6 (Rh = 30,90%). Cu toate acestea, toate acoperirile prezintă caracteristici mecanice adecvate, luând în considerare aplicația menționată anterior.

5.7. Concluzii

- Concluziile analizei morfologice și topografice sunt:
 - i. Acoperirile sunt omogene, amorfe, cu o suprafață netedă cu dimensiunea maximă a grăunților de 1 μm și nu prezintă porozitate aparentă.
 - ii. Microfotografiile SEM ale probelor în secțiune redau o bună aderență a acoperirilor la substratul din oțel.
 - iii. Probe S5, S6 prezintă formarea unor clustere pe suprafața stratului DLC.
 - iv. Grosimea stratului DLC dopat cu Cr este mai mare în cazul probelor S6 acoperite la 250 °C comparativ cu probele S5 acoperite la 200 °C. Tensiunea de polarizare de două ori mai mare în cazul probei S6 (-70 V), conduce la un nivel de bombardare al suprafeței cu ioni mai ridicat, fenomen care poate să ducă la micșorarea grosimii stratului DLC prin smulgerea și repulverizarea atomilor din stratul deja depus. Creșterea temperaturii de depunere a stratului DLC cu 25% în cazul probei S6 contracarează acest proces.
 - v. Suprafața probelor S4 (CrN / a-c:H) este caracterizată de o densitate mai mare de vârfuri ascuțite, prezintă un grad de polarizare mai ridicat al acestora în comparație cu probele S5 și S6.
 - vi. Rugozitatea a suprafeței acoperirilor DLC prezintă valori mai scăzute în cazul probei S4 (Ra= 9,40 nm) față de probele S5 și S6 (Ra= 13,57 nm respectiv Ra= 13,61 nm).
 - vii. Rugozitatea nu este afectată de creșterea temperaturii de depunere în domeniu 180-200 °C. La temperaturi de depunere mai mari, pe suprafața probei S6 (250 °C) se poate observa formarea unor clustere care au densitatea și dimensiunea mai mare.
- Concluziile investigării compoziției chimice a depunerilor DLC sunt:
 - i. Având în vedere conținutul de H ≥ 26,40 % at și cel de C ≥ 69,95 % at, acoperirea de pe eșantionul S4 poate fi considerată DLC hidrogenat.
 - ii. În cazul probelor S5 și S6 se observă abateri ușoare de compoziție procentuală elementară, în special la suprafața acoperiri, datorate în principal captării de hidrogen și argon, ca rezultat al procesului de depunere, precum și urme semnificative de oxidare.
 - iii. Compoziția chimică a suprafeței probelor S5 și S6, recomandă aceste acoperiri DLC ca fiind de tipul a:C-Me.

- iv. Intensitatea spectrelor Raman scade în cazul probelor S5 și S6, datorită încorporării atomilor de crom în matricea a-C: H.
- v. Toate cele trei tipuri de depuneri carbonice DLC conțin preponderent hibridizării de tipul sp^2 specifice grafitului, însă comparând între ele valorile raportului I (D)/I (G) se observă că în cazul probei S4 acesta are o valoare (0,76), iar în cazul probelor S5 și S6 (0,88), indicând astfel faptul că proba S4 are un conținut mai ridicat de hibridizări de tip sp^3 .
- Evaluarea aderenței la substrat cu ajutorul metodei amprentării și a metodei zgârierii a condus la următoarele concluzii:
 - i. Probele nu prezintă fisuri la marginea amprentelor Rockwell, fapt care dovedește o bună aderență a acoperirilor la substrat și o rezistență la rupere a sistemului strat + substrat adecvată.
 - ii. În cazul probelor S5 și S6 gradul de delaminare este mai scăzut datorită durității mai reduse a depunerii DLC cât și a substratului. Sistemul acoperire + substrat poate prelua mai bine solicitările care sunt induse de indenter.
 - iii. Pe parcursul testelor zgârierii pe nici una din probe nu au existat semne de fisuri (Lc1).
 - iv. Sarcinile critice Lc2 și Lc3 au valori mai ridicate în cazul probei S4 acoperită cu DLC hidrogenat, fapt care confirmă o mai bună aderență la substrat.
 - v. Stratul intermediar de CrN joacă un rol important în fenomenele care apar în timpul testelor la zgâriere, influențând în mod favorabil aderența stratului DLC.
 - vi. Aderența la substrat a acoperirilor DLC este strâns legată de duritatea și modulul de elasticitate al substratului.
 - vii. Temperatura de depunere mai ridicată influențează negativ duritatea substratului de oțel, cu implicații asupra sistemului acoperire + substrat.
- Determinarea grosimii de strat s-a făcut cu ajutorul metodei ball-cratering. Se confirmă determinările SEM, creșterea temperaturii de depunere cu 25% a dus la creșterea grosimii stratului DLC în cazul probelor S6 comparativ probele S5.
- Determinarea durității straturilor subțiri DLC a fost efectuată prin metoda nanoindentării a condus la următoarele concluzii:
 - i. Valorile de duritate măsurate au fost mai ridicate în cazul probelor S4 ($10,32 \pm 1,59$ GPa), comparativ cu cele ale probelor S5 și S6 ($9,57 \pm 1,02$ GPa, respectiv $8,07 \pm 1,29$ GPa).
 - ii. Stratul DLC hidrogenat (a-c: H) depus la 180°C pe proba S4, prezintă valori mai ridicate atât ale raportului H/E ($S4 = 0,1097$ față de $S5 = 0,0804$ și $S6 = 0,0933$) cât și ale raportului H^2/E^2 ($S4 = 0,0120$ comparativ cu $S5 = 0,0065$ și $S6 = 0,0087$) indicând o mai bună caracteristică a rezistenței la uzură cât și capacitatea sporită de a absorbi energia fără a ceda.
 - iii. Spre deosebire de proba S4 care prezintă variații ale pantei ("pop-in") doar pe curba de încărcare, proba S5 și S6 prezintă modificări ale formei pantei și pe curba de descărcare, semnalând apariția efectului "pop-out". Aceste variații ale pantei curbelor pot fi puse pe seama valorilor mai scăzute ale rapoartelor H^2/E^2 și H^3/E^2 , care indică capabilitatea redusă pe care acestea o au de a se deforma plastic și de a absorbi energia.
- Comportamentul la uzură a fost evaluat folosind un tribometru de tip „pin on disc” fiind observate următoarele:
 - i. Coeficientul de frecare măsurat în cazul probelor S5 și S6 se păstrează relativ constant pe parcursul întregii perioade de alunecare.

- ii. Spre deosebire de celelalte probe, proba S4 prezintă la începutul testelor un coeficient de frecare static mai mare ($COF=0,18$), ca apoi acesta să scadă pe parcursul distanței de alunecare la $COF=0,12$.
- iii. Valorile coeficienților de frecare în cazul celor trei tipuri acoperiri DLC sunt scăzute comparativ cu coeficientul de frecare măsurat pe substratul metalic neacoperit ($COF=0,8$), acestea situându-se între 0,12 și 0,188.
- iv. Diferențele dintre valorile rugozității măsurate pe suprafețele celor trei tipuri de acoperiri DLC (S4 - $Ra = 9,40$ nm, S5 - $Ra = 13,57$ nm și respectiv S6 - $Ra = 13,61$ nm) sunt mici și nu joacă un rol determinat în ceea ce privește comportamentul la uzură.
- v. Rata de uzură a probei S4 - $5,14 \times 10^{-8}$ mm³/N/m este mai redusă în comparație cu aceea a celorlalte probe.

CAPITOLUL 6. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE. DISEMINAREA REZULTATELOR

6.1. Concluzii finale

Pentru atingerea scopului principal al lucrării, cercetarea experimentală a fost structurată pe mai multe etape:

- I. Prelucrarea probelor metalice folosind două mărci de oțel diferite: oțelul pentru rulmenți pentru călire (100Cr6) și oțelul aliat pentru cementare (16MnCr5), pregătirea acestora și realizarea tratamentului termic de călire și termochimic de cementare;
- II. Sinteza a câte trei tipuri diferite de acoperiri cu straturi subțiri DLC pe fiecare din cele două tipuri de probe tratate termic;
- III. Caracterizarea acoperirilor DLC;
- IV. Evaluarea și identificarea acoperirilor DLC care prezintă cele mai bune caracteristici ale sistemului strat + substrat din punct de vedere al proprietăților tribologice.

În urma tratamentului termic au rezultat 30 de probe călite din oțelul 100Cr6 și 30 de probe cementate din oțelul 16MnCr5. În vederea acoperirii cu straturi subțiri DLC, fiecare grupă de probe a fost împărțită în trei serii de probe a câte 10 bucăți fiecare. Sinteza straturilor DLC a fost realizată în trei variante diferite de depunere prin varierea temperaturii de depunere :180°C, 200°C și 250°C, a tensiunii de polarizare a substratului metalic: -35V și -70V și a tipului de depunere: DLC: CrN / a-c: H și a-c:Me.

Concluziile în urma caracterizării morfologice și topografice a depunerilor DLC sunt:

- I. În totalitatea lor acoperirile DLC au o structură amorfă, omogenă, cu o suprafață netedă și dimensiunea maximă a grăunților de 1 μm și nu prezintă porozitate aparentă.
- II. Creșterea temperaturii de depunere produce mai multe efecte asupra straturilor DLC:
 - apariția unor centre de germinare / nucleație (cluster) pe suprafața depunerilor DLC a căror dimensiuni cresc proporțional cu temperatura;
 - creșterea grosimii straturilor depuse;
 - caracterul leptocurtic al suprafeței depunerilor este invers proporțional temperatura, cea mai mare densitate de vârfuri ascuțite o au probele S1 și S4 acoperite la 180°C;

- gradul de polarizare a vârfurilor scade odată cu creșterea temperaturii, fiind mai pronunțat în cazul probelor S1 și S4;
- III. Suprafața probelor S1 și S4 (CrN / a-c:H) prezintă valori mai scăzute ale rugozității (S1 - Ra=17,25 nm respectiv S2 - Ra=9,40 nm), rugozitatea Ra nu este afectată de creșterea temperaturii de depunere în domeniu 180-200 °C.

Concluziile care pot fi formulate în urma investigării compoziției chimice a depunerilor DLC sunt:

- I. Având în vedere conținutul procentual de H \geq 37,70 % at și cel C \geq 57,70 % at în cazul probei S1, precum și cel de H \geq 26,40 % at și C \geq 69,95 % at în cazul probei S4, acoperirile de pe cele două probele S1 și S4 pot fi considerate ca fiind DLC hidrogenat.
- II. Toate cele trei tipuri de depuneri carbonice DLC conțin preponderent hibridizării de tipul sp² specifice grafitului, dar analizând valorile raportul I (D)/I (G) se observă că în cazul probelor S1 și S4 (0,73 respectiv 0,76), indicând astfel un conținut mai ridicat de hibridizări de tip sp³, fapt confirmat în cazul probei S1 și de analiza XPS.
- III. În cazul probei S1, spectrele XPS ilustrează un conținut preponderent de CrN (~ 80%) în suprafața stratului intermediar depus, caracterul metalic al depunerii crescând odată cu adâncimea.
- IV. Examinând compoziția chimică XPS a probelor S2 și S3, prin extrapolare putem considera că straturile DLC depuse la temperaturile 200 °C și 250 °C fi considerate ca fiind straturi carbonice de tipul a:C-Me.
- V. În cazul probelor depuse la temperaturile 200 °C și 250 °C se observă abateri ușoare de compoziție procentuală elementară, în special la suprafața acoperiri, datorate în principal captării de hidrogen și argon, ca rezultat al procesului de depunere, precum și urme semnificative de oxidare.
- VI. Intensitatea spectrelor Raman scade în cazul depunerilor a-c:Me, datorită încorporării atomilor de crom în matricea a-C: H.
- VII. Compoziția chimică a suprafeței probelor S2, S3, S5 și S6, recomandă aceste acoperiri DLC ca fiind de tipul a:C-Me.

Evaluarea aderenței la substrat a condus la următoarele concluzii:

- I. În urma amprentării probele nu prezintă fisuri la marginea amprentelor, fapt care dovedește o bună aderență a acoperirilor la substrat și o rezistență la rupere a sistemului strat + substrat adecvată.
- II. În cazul probelor depuse la 200 °C și 250 °C gradul de delaminare este mai scăzut datorită durității mai reduse a depunerii DLC cât și a substratului. Sistemul strat + substrat poate prelua mai bine solicitările care sunt induse de indenter.
- III. Stratul intermediar de nitrură de crom are un rol foarte important privința reducerii propagării fisurilor.
- IV. Pe parcursul testelor zgârierii pe nici una din probe nu au existat semne de fisuri (Lc1).
- V. Sarcinile critice Lc2 și Lc3 au valori mai ridicate în cazul probelor S1 și S4 acoperite cu DLC hidrogenat, fapt care confirmă o mai bună aderență la substrat.
- VI. Stratul intermediar de CrN are un rol important în fenomenele care apar în timpul testelor la zgâriere, influențând în mod favorabil aderența stratului DLC.
- VII. Aderența la substrat a acoperirilor DLC este strâns legată de duritatea și modulul de elasticitate al substratului.
- VIII. Temperatura de depunere mai ridicată influențează negativ duritatea substratului de oțel, cu implicații asupra sistemului acoperire + substrat.

Determinările grosimii de strat DLC confirmă analizele SEM, creșterea temperaturii de depunere cu 25% compensează efectul tensiunii de polarizare a substratului (-35 V în cazul probelor S2 și S5, respectiv -70 V în cazul probelor S3 și S6) și are ca efect creșterea grosimii stratului DLC în cazul probelor S3 și S6.

Determinarea durității straturilor subțiri DLC a fost efectuată prin metoda nanoindentării limitând adâncimea de penetrare la 10 ÷ 15 %. Rezultatele sunt următoarele:

- I. Valorile de duritate măsurate au fost mai ridicate în cazul probelor S1 ($13,69 \pm 3,01$ GPa), și S4 ($10,32 \pm 1,59$ GPa).
- II. Stratul DLC hidrogenat (a-c: H) depus la 180 °C pe probele S1 și S4, prezintă valori mai ridicate atât ale raportului H / E (S1 = 0,1181 respectiv S4 = 0,1097) cât și ale raportului H2 / E2 (S1 = 0,0140 respectiv S4 = 0,0120) indicând o mai bună caracteristică a rezistenței la uzură cât și capacitatea sporită de a absorbi energia fără a ceda.
- III. Probele S1 și S4 prezintă variații ale pantei ("pop-in") doar pe curba de încărcare spre deosebire de probele S2, S5 și S6 care prezintă modificări ale formei pantei și pe curba de descărcare semnalând apariția efectului "pop-out". Variațiile pantei curbelor indică capabilitatea redusă pe care acestea o au de a se deforma plastic și de a absorbi energia.

Evaluarea comportamentului la uzură a depunerilor DLC a condus la următoarele rezultate:

- I. Probele S1 și S4 prezintă o perioadă de rodaj, coeficientul de frecare static crește până la valorile: COF=0,2 în cazul probei S1 respectiv COF=0,18 în cazul probei S4.
- II. Coeficienții de frecare ai probelor S1 și S4 scad pe perioada testelor până la valoarea: COF=0,12.
- III. Coeficienții de frecare ai depunerilor de tipul a:C-Me (probele S2, S3, S5 și S6) au valori relativ constante pe toată perioada testării.
- IV. Valorile coeficienților de frecare în cazul celor trei tipuri acoperiri DLC, situate în intervalul 0,11 ÷ 0,188 sunt considerabil mai mici comparativ cu coeficientul de frecare măsurat pe substratul metalic neacoperit (COF= \sim 0,8).
- V. Probele S1 și S4 acoperite cu strat DLC hidrogenat (a-C:H) prezintă rate de uzură mai scăzute comparativ cu probele acoperite cu strat DLC de tipul a-c:Me.

Nuanțând aceste rezultate poate fi remarcat faptul că stratul intermediar de nitru de crom (CrN), are o contribuție benefică în ceea ce privește aderența straturilor DLC la substratul metalic. Pe de altă parte, dacă facem o analiză comparativă între probele S1 cu substrat metalic 16MnCr5 cementat-călit și revenit și probele S4 cu substrat metalic 100Cr6 călit și revenit, se poate observa faptul că probele S4 prezintă valori mai scăzute ale rugozității (S4 – Ra = 17,25 nm față de S1 – Ra = 9,40 nm).

Aderența la substrat transpusă prin sarcinile critice Lc2 și Lc3 la care apar fenomene de deteriorare a depunerilor DLC în urma testului zgârierii este de asemenea mai bună în cazul probelor S4 (Lc2 = 10,274 N, respectiv Lc3 = 24,903 N) comparativ cu probele S1 (Lc2 = 7,939 N; Lc3 = 16,051 N).

Stratul DLC depus pe probele S1 prezintă valori mai ridicate ale durității și modulului de elasticitate (HIT = $13,69 \pm 3,01$ GPa și EIT = $115,88 \pm 16,29$ GPa), raportate la probele S4 (HIT = $10,32 \pm 1,59$ GPa și EIT = $94,05 \pm 10,38$ GPa), ceea ce presupune un comportament mai bun la solicitările de uzură. Cu toate acestea, valorile raportului H/E care dă informații asupra rezistenței la uzură a stratului subțire depus sunt destul de apropiate (S1=0,1181, S4=0,1097).

Concluzionând, se poate afirma că în urma tuturor determinărilor efectuate pe cele 6 seturi de probe acoperite cu straturi subțiri DLC, probele S1 și S4 acoperite cu un strat carbonic hidrogenat de tipul a-C:H la temperatura de 180 °C se diferențiază de restul probelor prin rugozitate mai scăzută, aderență mai bună la substratul metalic, duritatea superioară și cel mai bun comportament tribologic.

Proprietățile mecanice, tribologice, de aderență la substrat, faptul că duritatea substratului metalic a fost foarte puțin influențată de temperatura de depunere (180 °C) recomandă acest tip de depuneri pentru aplicația industrială anterior menționată, și anume straturi subțiri rezistente la uzură, în medii uscate sau cu ungere minimă.

Pe baza rezultatelor evaluării comparative a celor două seturi de probe S1 și S4, valorile mai scăzute ale rugozității, aderența la substrat superioară, precum și valorile apropiate ale raportului H/E apropiate, indică probele S4 depuse pe substratul metalic 100Cr6 călit și revenit ca având un comportament tribologic mai bun.

Caracteristicile mecanice și de duritate ale substratului metalic tratat termic asociate cu proprietățile tribologice, de biocompatibilitate și decorative ale stratului subțire DLC fac ca diversitatea aplicațiilor în care acest sistem poate fi implementat să fie largă. Se pot enumera: piese din industria auto, industria de apărare, scule așchietoare, cuțite folosite în gospodărie, cuțite ale aparatelor de tranșat și feliat alimente, obiecte de uz personal (de ex.: lame de ras) etc.

6.2. Contribuții originale

Contribuțiile personale aduse acestei cercetări pe perioada anilor de studiu, documentare și activități experimentale sunt:

- Analiza critică a stadiului actual de cunoaștere privind tehnologiile de tratamente termice și termochimice existente.
- Stabilirea tehnologiilor și a echipamentelor pentru realizarea tratamentelor termice și termochimice.
- Evaluarea rezultatelor obținute și optimizarea tehnologiei de tratament termic și termochimic.
- Stabilirea tehnologiei de acoperire DLC.
- Realizarea produsului final tratat termic și sinteza straturilor subțiri folosind tehnologia PVD prin pulverizare catodică în regim magnetron.
- Evaluarea proprietăților straturilor subțiri DLC și prelucrarea rezultatelor folosind metode actuale de determinare a morfologiei și topografiei depunerilor DLC, a compoziției chimice, a grosimii acestora, a aderenței la substrat, durității și proprietăților tribologice și compararea acestora cu rezultatele unor cercetări similare în domeniu.
- Evaluarea modului în care prin modificarea unor parametri de depunere a straturilor carbonice sunt influențate proprietățile sistemului strat + substrat.
- Analiza privind aplicabilitatea tehnologiilor în practica industrială și stabilirea unor noi direcții de cercetare.

6.3. Direcții viitoare de cercetare

- Extinderea cercetării în direcția evaluării rezistenței la coroziune a depunerilor carbonice cu rol tribologic.
- Completarea studiilor privind influența umidității din aer și a temperaturilor datorate frecării care se dezvoltă în timpul funcționării graiferului rotativ asupra morfologiei și comportamentului tribologic a depunerilor DLC.
- Efectuarea unui studiu pentru a determina mecanismele care conferă depunerilor DLC proprietatea de a forma un film de transfer (film tribologic) cu proprietăți de a proteja suprafața opusă de uzură la frecare.

- Extinderea cercetărilor privind capacitatea substratului de a prelua solicitările mecanice perpendiculare pe suprafața pieselor atât în cazul pieselor călite în masă cât și al celor tratate termochimic;
- Identificarea posibilităților de implementare a acoperirilor DLC în alte domenii industriale cum ar fi producția de scule de deformare plastică la rece.

6.4. Diseminarea rezultatelor

Pe parcursul pregătirii prezentei teze de doctorat am publicat următoarele articole în reviste:

1. Feldiorean D., Cristea D., Tierean M., Croitoru C., Gabor C., Jakab-Farkas L., Cunha L., Barradas N.P., Alves E., Craciun V., Marin A., Moura C., Leme J., Socol M., Craciun D., Cosnita M., Munteanu D., *Deposition temperature influence on the wear behaviour of carbon-based coatings deposited on hardened steel*, Applied Surface Science 475 (2019) 762–773, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.028, WOS:000458482100090, IF=5.155.
2. Feldiorean D.I., Tierean M.H., *Studies on the Carburizing Process of AISI 8620 Steel Obtained by MIM Technology*, Recent J. (2018), Vol. 19 (2018), No. 2 (55), pp. 70-76, ISSN 1582-0246, <https://doi.org/10.31926/RECENT.2018.55.070>, <http://www.recentonline.ro/055/Feldiorean-Recent55.pdf>, (CNCSIS B+).
3. Feldiorean, D.I., Tierean, M.H., *Overview on DLC Layers Used to Increase the Tribological Properties*, Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Series I, Vol. 8 (57) No. 1 – 2015, p. 43-50, http://webbut.unitbv.ro/BU2015/Series%20I/BULETIN%20I%20PDF/Feldiorean_D.I.pdf. ISSN 2065-2119 (Print), ISSN 2065-2127 (CD-ROM), pp. 59-66 (EBSCO).

și un articol în proceedings BDI:

4. Feldiorean D.I., Cristea D., Jakab-Farkas L., Tierean M.H., *Surface Characterization of DLC Layers PVD Coated on AISI 52100 Steel Substrate*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 416 (2018) 012014 doi:10.1088/1757-899X/416/1/012014. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/416/1/012014>. Online ISSN: 1757-899X, Print ISSN: 1757-8981. (SCOPUS).

Pe parcursul pregătirii prezentei teze de doctorat am făcut următoarele prezentări la conferințe internaționale:

5. Feldiorean D., Tierean M., *Overview on DLC layers used to increase the tribological properties*, BraMat 2015, 9th International Conference on Materials Science & Engineering, March 5-7, 2015, Book of Abstracts, Braşov, Romania, pag. 239.
6. Feldiorean D., Cristea D., Tierean M., Gabor C., Jakab-Farkas L., Cunha L., Barradas N.P., Alves E., Socol M., Craciun D., Munteanu D., *Substrate influence on the tribological behaviour of DLC coatings with CrN interlayer deposited on hardened steel*, BraMat 2017, 10th International Conference on Materials Science & Engineering, March 8-11, 2017, Book of Abstracts, Braşov, Romania, pag. 160.
7. Feldiorean D., Cristea D., Jakab-Farkas L., Tierean M., *Surface characterization of DLC layers PVD coated on AISI 52100 steel substrate*, 7th International Conference on Advanced Materials and Structures, Timișoara, 28 – 31 March 2018, AMS 2018 program.
8. Feldiorean D., Cristea D., Munteanu D., Baltas L., Olah A., Tierean M., *Wear behaviour of different DLC coatings applied on hardened AISI 52100 steel by PVD magnetron sputtering*, BraMat 2019, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, March 13-16, 2019, Book of Abstracts, Braşov, Romania, pag. 149.

BIBLIOGRAFIE

2. Adelhelm C., Balden M., Rinke M., Stueber M., *Influence of doping (Ti, V, Zr, W) and annealing on the sp² carbon structure of amorphous carbon films*, J. Appl. Phys. 105 (2009) 033522-1–9.
3. Aisenberg S., Chabot R., *Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond like Carbon*, Journal of Applied Physics 42, 2953 (1971); p. 2953. <https://doi.org/10.1063/1.1660654>.
4. Akita N., Konishi Y., Ogura S., Imamura M., Hu Y.H., Shi X., *Comparison of deposition methods for ultra-thin DLC overcoat film for MR head*, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) 1017–1023.
5. Al Mamun M.A., Furuta H., Hatta A., *Pulsed DC plasma CVD system for the deposition of DLC films*, Materials Today Communications 14 (2018) 40–46.
6. Baptista A., Silva F., Porteiro J., Míguez J., Pinto G., *Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market, Trend Demands*, Coatings 2018, 8, doi:10.3390/coatings8110402.
11. Bociaga D., Sobczyk-Guzenda A., Szymanski W., Jedrzejczak A., Jastrzebska A., Olejnik A., Jastrzebski K., *Mechanical properties, chemical analysis and evaluation of antimicrobial response of Si-DLC coatings fabricated on AISI 316 LVM substrate by a multi-target DC-RF magnetron sputtering method for potential biomedical applications*, Appl. Surf. Sci. 417 (2017) 23–33.
12. Borges A.F.M., Pfender E., Heberlein J., *Influence of nitrided and carbonitrided interlayers on enhanced nucleation of diamond on stainless steel 304*, Diamond Relat. Mater. 10 (2001) (2001) 1983–1990.
14. Bull S.J., *Failure modes in scratch adhesion testing*, Surface and Coatings Technology, 1991. 50(1): p. 25-32.
15. Cemin F., Bim L.T., Menezes C.M., Maia da Costa M.E.H., Baumvol I.J.R., Alvarez F., Figueroa C.A., *The influence of different silicon adhesion interlayers on the tribological behavior of DLC thin films deposited on steel by EC-PECVD*, Surf. Coat. Technol. 283 (2015) 115–121.
18. Dai W., Wu G., Wang A., *Preparation, characterization and properties of Cr-incorporated DLC films on magnesium alloy*, Diam. Relat. Mater. 19 (2010) 1307–1315.
19. Dalibon E.L., Brühl S.P., Heim D., *Tribological behavior of DLC films deposited on nitrided and post-oxidized stainless steel by PACVD*, Journal of Physics: Conference Series (2012) Vol. 370 – 012029.
20. Dalibon E.L., Heim D., Forsich Ch., Brühl S.P., *Mechanical behavior of nitride 316L austenitic stainless steel coated with a: C-H-Si*, Proc. Mater. Sci. 9 (2015), 163–170.
21. Das D., Singh R., *A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films*, International Materials Reviews 52(1):29-64, DOI: 10.1179/174328007X160245.
22. Duminica F.D., Belchi R., Libralesso L., Mercier D., *Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications*, Surface & Coatings Technology 337 (2018) 396–403.
23. Erdemir A., Donnet C., *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*, Journal of Physics D: Applied Physics 39 (2006) R311.
24. Ebrahimi M., Mahboubi F., Naimi-Jamal M.R., *Wear behavior of DLC film on plasma nitrocarburized AISI 4140 steel by pulsed DC PACVD: Effect of nitrocarburizing temperature*, Diamond and Related Materials, 2015, 52, 32-37.

25. **Feldiorean D.I.**, Tierean M.H., *Overview on DLC Layers Used to Increase the Tribological Properties*, Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Series I, Vol. 8 (57) No. 1 – 2015, p. 43-50, http://webbut.unitbv.ro/BU2015/Series%20I/BULETIN%20I%20PDF/Feldiorean_D.I.pdf.
26. **Feldiorean D.I.**, Cristea D., Jakab-Farkas L., Tierean M.H., *Surface Characterization of DLC Layers PVD Coated on AISI 52100 Steel Substrate*, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 416 (2018) 012014 doi:10.1088/1757-899X/416/1/012014.
27. **Feldiorean D.I.**, Tierean M.H., *Studies on the Carburizing Process of AISI 8620 Steel Obtained by MIM Technology*, Recent J. (2018), Vol. 19 (2018), No. 2 (55), pp. 70-76, ISSN 1582-0246, <https://doi.org/10.31926/RECENT.2018.55.070>, <http://www.recentonline.ro/055/Feldiorean-Recent55.pdf>.
28. **Feldiorean D.**, Cristea D., Tierean M., Croitoru C., Gabor C., Jakab-Farkas L., Cunha L., Barradas N.P., Alves E., Craciun V., Marin A., Moura C., Leme J., Socol M., Craciun D., Cosnita M., Munteanu D., *Deposition temperature influence on the wear behaviour of carbon-based coatings deposited on hardened steel*, Applied Surface Science 475 (2019) 762–773, DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.01.028, WOS:000458482100090, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321930042X>.
29. Ferrari A.C., Robertson J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095–14107.
31. Forsich C., Heim D., Mueller T., *Influence of the deposition temperature on mechanical and tribological properties of a-C: H: Si coatings on nitride and postoxidized steel deposited by DC-PACVD*, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 521–525.
32. Gadelmawla E.S., Koura M., et al., *Roughness parameters*, Journal of Materials Processing Technology 123(1):133-145, DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00060.
33. Gangopadhyay A., Sinha K., et al., *Friction, Wear, and Surface Film Formation Characteristics of Diamond-Like Carbon Thin Coating in Valvetrain Application*, Tribology Transactions, (2010) vol. 54, issue 1, p. 104-114.
34. Gao F., Erdemir A., Tysoe, W.T., *The tribological properties of low-friction hydrogenated diamond-like carbon measured in ultrahigh vacuum*, Tribology Letters, (2005) Vol. 20, Nos.3-4, p. 221-227.
35. Gasco Owens A., Brühl S., Simison S., Forsich C., Heim D., *Comparison of tribological properties of stainless steel with hard and soft DLC coatings*, Proc. Mater. Sci. 9 (2015) 246–253.
36. Gayathri S., Kumar N., Krishnan R., Ravindran T.R., Dash S., Tyagi A.K., Sridharan M., *Influence of Cr content on the micro-structural and tribological properties of PLD grown nanocomposite DLC-Cr thin films*, Mater. Chem. Phys. 167 (2015) 194–200.
37. Grill A., Meyerson B., Patel V., *Interface modifications for improving the adhesion of a-C: H films to metals*, J. Mater. Res. 3 (2) (1988) 214–217.
38. Hong-Mei W., Wei Z., He-long Y., Qing-liang L., *Tribological properties of DLC films prepared by magnetron sputtering*, Phys. Proc. 18 (2011) 274–278.
39. Ikeyama M., Nakao S., Miyagawa Y., Miyagawa S., *Effects of Si content in DLC films on their friction and wear properties*, Surf. Coat. Technol. 191 (2005) 38–42.
40. Jellesen M., Christiansen T., Hilbert L., Møller P., *Erosion–corrosion and corrosion properties of DLC coated low temperature gas nitrided austenitic stainless steel*, Wear 267 (2009) (2009) 1709–1714.
42. Kudin K.N., et al., *Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets*, Nano Letters, 2008. 8(1): p. 36-41.

43. Kumar N., Sharma N., Dash S., Popov C., Kulisch W., Reithmaier J.P., Favaro G., Tyagi A.K., Raj B., *Tribological properties of ultrananocrystalline diamond films in various test atmosphere*, Tribol. Int. 44 (2011) 2042–2049.
45. Lippitz A., Hübert T., *XPS investigations of chromium nitride thin films*, Surface and Coatings Technology, 2005. 200(1): p. 250-253.
46. Ma G., Lin G., Sun G., Zhang H., Hongchen W., *Characteristics of DLC containing Ti and Zr films deposited by reactive magnetron sputtering*, Phys. Proc. 18 (2011) 9-15.
47. Mobaraka, H.M., Chowdhurya M., *Tribological Performance of Hydrogenated Amorphous Carbon (a-C:H) DLC Coating when Lubricated with Biodegradable Vegetal Canola Oil*, Tribology in Industry (2014), Vol. 36, No. 2, p. 163-171.
48. Morita T., Hirano Y., Asakura K., et al., *Effects of plasma carburizing and DLC coating on friction-wear characteristics, mechanical properties and fatigue strength of stainless steel*, Materials Science & Engineering A 558 (2012), p. 349–355.
49. Morshed M.M., McNamara B.P., Cameron D.C., Hashmi M.S.J., *Stress and adhesion in DLC coatings on 316L stainless steel deposited by a neutral beam source*, J. Mater. Proc. Technol. 141 (1) (2003) 127–131.
50. Mosaner P., Bonelli M., Miotello A., *Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films: reducing internal stress by thermal annealing*, Appl. Surf. Sci. 208–209 (2003) 561–565.
51. Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J., *NIST X-ray photoelectron spectroscopy database*, NIST Standard Reference Database 20, version 4.1, (2012).
52. Neto V.F., Vaz R., Oliveira M.S.A., Grácio J., *CVD diamond-coated steel inserts for thermoplastic mould tools—characterization and preliminary performance evaluation*, J. Mater. Process. Technol. 209 (2009) (2009) 1085–1091.
54. Nyberg H., Tokoroyama T., Wiklund U., Jacobson S., *Design of low-friction PVD coating systems with enhanced running-in performance - carbon overcoats on TaC/aC coatings*, Surface & Coatings Technology 222 (2013) 48–54.
56. Paskvale S., Kahn M., Čekada M., et al., *Tribological properties of diamond-like carbon coatings prepared by anode layer source and magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, (2011), Vol. 205, Supplement 2, p. S99-S102.
59. Robertson J., *Diamond-like amorphous carbon*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002. 37(4): p. 129-281.
61. Salah N., Alshahrie A., Iqbal J., Hasan P.M.Z., Abdel-Wahab M.Sh., *Tribological behavior of diamond-like carbon thin films deposited by the pulse laser technique at different substrate temperatures*, Tribol. Int. 103 (2016) 274–280.
62. Santiago J.A., et al., *Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment*, Surface & Coatings Technol. Vol. 349. 2018.
63. Santra T.S., Bhattacharyya T.K., Patel P., Tseng F.G., Barik T.K., *Diamond, Diamond-Like Carbon (DLC) and Diamond-Like Nanocomposite (DLN) Thin Films for MEMS Applications*. In book: Microelectromechanical Systems and Devices, 2011, DOI: 10.5772/29671, p. 460.
64. Savchenko D., Vorlíček V., Prokhorov A., Kalabukhova E., Lančok J., Jelínek M., *Raman and EPR spectroscopic studies of chromium carbon films*, Diam. Relat. Mater. 83 (2018) 30–37.
65. Schulze H.P., Schätzing W., *Influences of Different Contaminations on the Electro-Erosive and the Electrochemical Micro-Machining*, Procedia CIRP, 2013. 6: p. 58-63.

66. Schwan J., et al., *Raman Spectroscopy on Amorphous Carbon Films*. Journal of Applied Physics 80, 440 (1996); <https://doi.org/10.1063/1.362745>.
67. Singh R.K., Xie Z.H., Bendavid A., et al., *Effect of substrate roughness on the contact damage of DLC coatings*, Diamond & Related Materials 17 (2008), p. 975–979.
68. Singh V., Jiang J.C., Meletis E.I., *Cr-diamond like carbon nanocomposite films: synthesis, characterization and properties*, Thin Solid Films 489 (2005) 150–158.
71. Takeuchi S., Tanji A., Miyazawa H., Murakawa M., *Synthesis of thick DLC film for micromachine components*, Thin Solid Films 447–448 (2004) 208–211.
73. Ueda N., Yamauchi N., Sone T., Okamoto A., Tsujikawa M., *DLC film coating on plasma-carburized austenitic stainless steel*, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5487–5492.
74. Vidakis N., A. Antoniadis, Bilalis N., *The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds*, Journal of Materials Processing Technology, 2003. 143-144: p. 481-485.
75. Wang R.Y., Wang L.L., Liu H.D., Yan S.J., Chen Y.M., Fu D.J., Yang B., *Synthesis and characterization of CrCN-DLC composite coatings by cathodic arc ion plating*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 307 (2013) 185–188.
76. Waseem B., Alam S., Irfan M., et al., *Optimization and characterization of adhesion properties of DLC coatings on different substrates*, Materials Science and Engineering 60 (2014) 012054.
78. Yakabe F., Jinbo Y., Kumagai M., et al., *Excellent durability of DLC film on carburized steel (JISCr420) under a stress of 3.0 GPa*, Journal of Physics: Conference Series 100 (2008) 082049.
80. Yate L., Martínez-de-Olcoz L., Esteve J., Lousa A., *Ultra low nanowear in novel chromium/amorphous chromium carbide nanocomposite films*, Appl. Surf. Sci. 420 (2017) 707–713.
82. Zhang S., et al., *A phenomenological approach for the I_d/I_g ratio and sp^3 fraction of magnetron sputtered aC films*, Surface and Coatings Technology 123(2):256-260, DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00523-X.
85. EN 10084 *Case hardening steels. Technical delivery conditions*.
86. EN ISO 683-17 *Heat-treated steels, alloy steels and free-cutting steels - Part 17: Ball and roller bearing steels*.
87. EN ISO 2639 *Steels-Determination and verification of the depth of carburized and hardened cases. 2002*.
89. EN ISO 18203(en) *Steel-Determination of the thickness of surface-hardened layers. 2016*.
90. ISO 14577-4_2016 *Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings*.
91. Normen, V.D.I., VDI 3198, *VDI Verlag Dusseldorf (Coating (CVD, PVD) of cold forging tools)*, 1991.
97. https://www.duerkopp-adler.com/de/main/Support/Naehtechnik-Lexikon/1_Naehtechnik/Naehstichtyp.html, accesat în data de 15.11.2016.

Rezumat

Teza de doctorat reprezintă un studiu asupra impactului tratamentului termic sau termochimic al substratului metalic asupra depunerilor DLC (Diamond-Like Carbon), în cazul pieselor solicitate la uzură cu scopul de a identifica varianta optimă de combinare a celor două tehnologii (tratament termic sau termochimic + DLC) pentru a îmbunătăți aderența stratului DLC la substrat și proprietățile tribologice ale pieselor, fără a influența semnificativ duritatea substratului.

Sinteza straturilor subțiri s-a realizat prin pulverizare catodică în regim magnetron PVD pe două tipuri de substraturi metalice: un oțel aliat de cementare 16MnCr5 și un oțel călibil 100Cr6, tratate termic. Pe fiecare din cele două tipuri de substrat, prin varierea parametrilor de depunere au fost obținute trei variante de acoperiri DLC. Pe o grupă de probe a fost depus un strat DLC hidrogenat (a-c: H) cu un strat intermediar de CrN, iar pe celelalte două DLC dopat cu Cr (a-c:Me) la două temperaturi diferite. Straturile subțiri au fost caracterizate din punct de vedere structural, chimic, al aderenței și al proprietăților mecanice. Determinările efectuate pe cele 6 seturi de probe (x 10 epruvete) evidențiază faptul că probele acoperite cu DLC hidrogenat și strat intermediar de CrN prezintă rugozitate mai scăzută, aderență mai bună la substratul metalic, duritatea superioară și cel mai bun comportament tribologic. Duritatea substratului metalic a fost foarte puțin influențată de temperatura de depunere (180 °C).

Abstract

The PhD Thesis is a study on the impact of the thermal or thermochemical treatment of the metallic substrate on Diamond-Like Carbon (DLC) deposits, in the case of wear parts in order to identify the optimal combination of the two technologies (thermal or thermochemical treatment + DLC) to improve the adhesion of the DLC layer to the substrate and the tribological properties of the parts, without significantly affecting the substrate hardness.

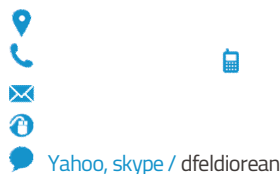
The thin layer synthesis was carried out by magnetron cathode sputtering PVD on two types of metallic substrates: a case hardening steel 16MnCr5 and 100Cr6 hardening steel. On each of the two types of substrate, by varying the deposition parameters, three variants of DLC coatings were obtained. On a sample group, a hydrogenated DLC layer (a-c: H) with an intermediate CrN layer was deposited, and on the other two a Cr doped DLC (a-c: Me) at two different temperatures. The thin layers have been characterized structurally and chemically and in terms of adhesion and mechanical properties. The determinations carried out on the 6 sets of samples (x 10 specimens) show that samples coated with hydrogenated DLC and intermediate CrN layer exhibit lower roughness, better adhesion to the metallic substrate, superior hardness and best tribological behavior. The hardness of the metallic substrate was barely influenced by the deposition temperature (180 °C).

Curriculum Vitae

INFORMAȚII PERSONALE



Dorin-Ioan Feldiorean



Sexul M | Data nașteri

| Naționalitatea Română

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

Noiembrie 1998 până în prezent	Șef secție tratamente termice SC. Dürkopp Adler S.R.L. Tipul sau sectorul de activitate: Industrie (producție de mașini de cusut)
Octombrie 2009-Ianuarie 2011	Cadru didactic asociat al Universității „Petru Maior” Târgu Mureș Activități didactice la disciplina Tratamente Termice Tipul sau sectorul de activitate: Învățământ superior
Aprilie 2008-Noiembrie 2012	P.F.A. abilitat ca serviciu extern de Securitate și Sănătate în Muncă. Evaluarea riscurilor de accidentare și îmbolnăvire profesională Tipul sau sectorul de activitate: Securitate și sănătate în muncă
Ianuarie 1997-Noiembrie 1998	Inginer proiectant SC. Matricon SA. Proiectare constructivă Tipul sau sectorul de activitate: Industrie (producție de mașini de cusut)
Iulie 1996-Ianuarie 1997	Inginer SC. Izotim S.R.L. Montaj, instalații gaz metan Tipul sau sectorul de activitate: Instalații gaz metan

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

Octombrie 2013-până în prezent	Doctorand Școala doctorală interdisciplinară, Universitatea Transilvania Brașov, România Ingineria materialelor
Septembrie 2007-Noiembrie 2007	Evaluator-evaluarea riscurilor de accidentare și îmbolnăvire profesională Universitatea “Lucian Blaga” Sibiu România Curs postuniversitar de specializare cu durata de 240 ore
1995-1996	Master-Magister Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” Iași Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor Profilul: Ingineria Suprafețelor și Modificarea Structurii Aliajelor Studii de masterat
1990-1995	Inginer diplomat Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” Iași Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor Profilul: Deformări plastice și tratamente termice Studii de licență

Curriculum Vitae

PERSONAL INFORMATION



Dorin-Ioan Feldiorean



Yahoo, skype / dfeldiorean

Sex M | Date of birth



| Nationality Romanian

WORK EXPERIENCE

November 1998 to the present	Head of Heat Treatment Department SC. Dürkopp Adler S.R.L. Business or sector: Industry Industry (sewing machine production)
October 2009-January 2011	Associate teacher "Petru Maior" University of Târgu Mureş Teaching activities - Heat Treatment Business or sector: Education
April 2008-November 2012	P.F.A. empowered as an external service of Occupational safety and health Risks assess of injury and professional illness Business or sector: Occupational safety and health
January 1997-November 1998	Design Engineer SC. Matricon SA. Design Business or sector: Industry (sewing machine production)
July 1996-January 1997	Engineer SC. Izotim S.R.L. Methane pipes and fittings assembling Business or sector: Methane gas distribution

EDUCATION AND TRAINING

October 2013 - to the present	Ph.D. student Interdisciplinary doctoral school, Transilvania University of Brasov, Romania Materials engineering
September 2007-November 2007	Evaluator-risk assessment of injury and professional illness "Lucian Blaga" University of Sibiu Romania 240 hours postgraduate specialization course
1995-1996	Master-Magister "Gh. Asachi" Technical University Iasi Materials Science and Engineering Faculty Domain: Surface Engineering and Alloy's Structure Modification Master studies
1990-1995	Diplomate Engineer "Gh. Asachi" Technical University Iasi Materials Science and Engineering Faculty Domain: Plastic deformations and heat treatments Bachelor studies