

مروری بر مشخصه‌های پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)

سارا خمسه^{۱*}، الهه شریفی^۲، محسن محمد رائی نائینی^۳

۱- دانشیار، گروه پژوهشی نانو فناوری رنگ، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۲- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۹۴۱۱-۱۹۸۳۹.

۳- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشکده فیزیک رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۱/۰۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۰۰/۰۳/۲۵ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۳/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیک: ۰۰/۰۹/۲۲

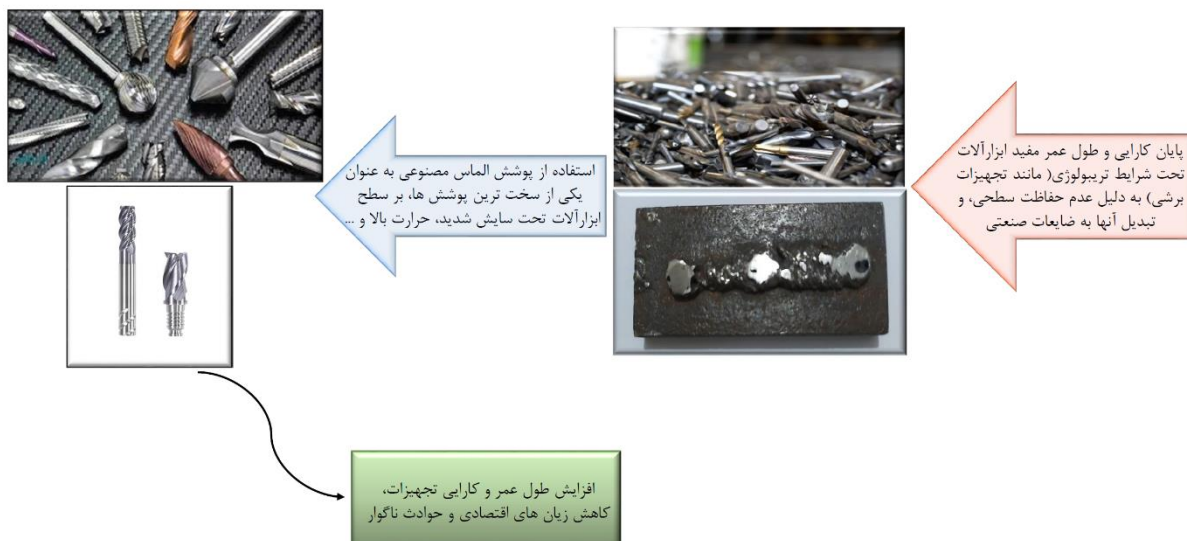
چکیده

الماس در مقایسه با سایر مواد، دارای خواص فیزیکی بسیار ویژه‌ای می‌باشد. علیرغم این ویژگی‌ها، کاربردهای عملی آن در صنعت، به علت کمیابی و قیمت بالا، بسیار محدود است. با توجه به پیشرفت‌های اخیر فناوری، تهیه پوشش‌های نازک الماس مصنوعی بر سطح بسترهای مختلف امکان‌پذیر گشته است. به عنوان مثال، اعمال یک لایه الماس مصنوعی به روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) بر سطح ابزارهای مورد استفاده در صنعت ماشین‌کاری، منجر به بهبود کارایی این ابزارها خواهد شد. در حال حاضر تقاضای استفاده صنعتی از پوشش‌های الماس مصنوعی، به دلیل خواصی چون مقاومت سایشی بالا، سختی فوق‌العاده و ضریب اصطکاک کم، به شدت افزایش یافته است و تحقیقات وسیعی جهت رفع عیوب، بهبود خواص و گسترش این دسته از پوشش‌ها در جریان می‌باشد. با این حال، یکی از مشکلات عمده پوشش‌های الماس مصنوعی این است که این پوشش‌ها تحت بارگذاری بالا از سطح قطعه جدا می‌شوند؛ به همین جهت تلاش محققان، بر افزایش چسبندگی این پوشش‌ها تمرکز یافته است. لازم به ذکر است که به منظور دستیابی به چسبندگی مناسب در این پوشش‌ها، می‌بایست بسیاری از خصوصیات سامانه پوشش-بستر، از قبیل ضخامت بهینه پوشش و به حداقل رساندن تنش حرارتی پسماند، در نظر گرفته شود. بنابراین، به منظور دستیابی به پوشش‌های الماس مصنوعی با خواص منحصر بفرد، لازم است که ریزساختار و معماری پوشش‌ها به دقت طراحی گردد. هدف از مقاله حاضر، بررسی تحقیقات صورت گرفته در زمینه مشخصه‌ها و بهبود عملکرد این خانواده مهم از پوشش‌های محافظ، می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های الماس مصنوعی، رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، عملکرد سوده‌شناسی، چسبندگی، اصلاح سطحی.

چکیده تصویری





A Review of the Characteristics of Synthetic Diamond Coatings Prepared by Chemical Vapor Deposition (CVD) Technique

Sara Khamseh^{1*}, Elahe Sharifi², Mohsen Mohammad Raei Nayini³

1- Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Colour Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Faculty of Energy Engineering, Shahid Beheshti University, P. O. Box: 693911-9839, Tehran, Iran.

3- Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

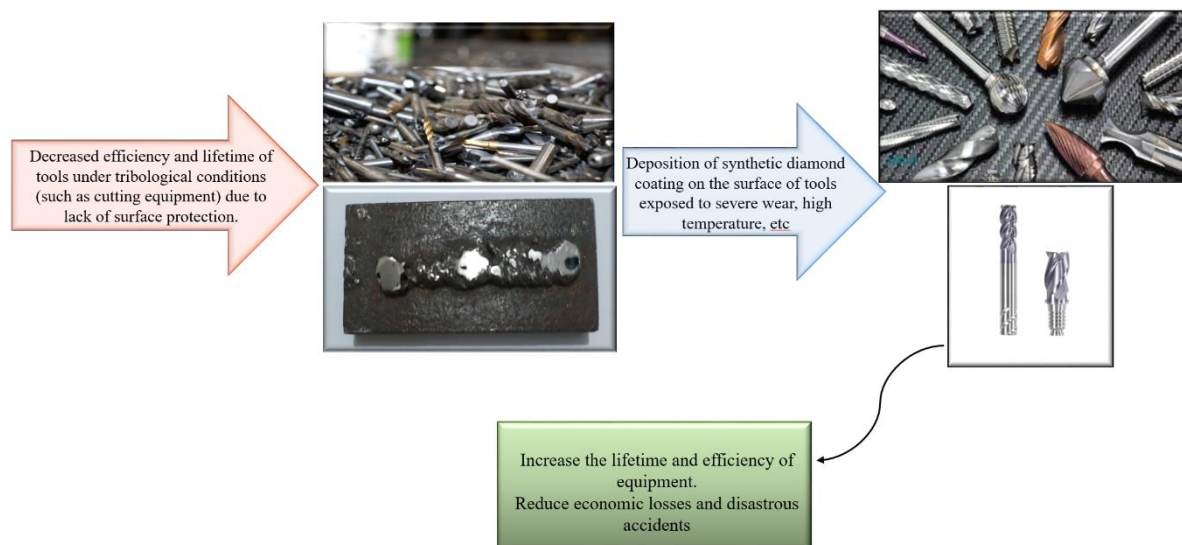
Abstract

Diamond has unique properties compared to other materials. Despite these features, its application in the industry is minimal due to its scarcity and high price. Due to recent technological advances, it has become possible to deposit thin synthetic diamond coatings on the surface of various substrates such as metal and ceramics. For example, tungsten carbide–cobalt composites (WC-Co) are common materials in tribological applications and cutting tools that synthetic diamond coatings can be deposited on them. Reports in this field show that the deposition of synthetic diamond coatings by chemical vapor deposition (CVD) on the surface of carbide tools significantly improves their mechanical and tribological properties and leads to improved performance. The industrial use of synthetic diamond coatings has increased due to high wear resistance, excellent hardness, and low friction coefficient. For this reason, extensive research has been done to eliminate defects, improve the properties, and expand this category of coatings. However, one of the significant problems of synthetic diamond coatings is their low adhesion strength on the tool surfaces; Therefore, many researchers have focused on increasing the adhesion of these coatings. To achieve proper adhesion in these coatings, many characteristics of the coating-substrate system, such as the optimal thickness of the coating and minimizing the residual thermal stress, must be considered. Therefore, to attain synthetic diamond coatings with unique properties, it is necessary to design the microstructure and architecture of the coatings carefully. This article aims to review the researches conducted to improve the performance of diamond protective coatings.

Keywords

Synthetic diamond coatings, Chemical vapor deposition (CVD), Tribological performance, Adhesion, Surface modification.

Graphical abstract



۱- مقدمه

تحت اعمال بار، جلوگیری شود. به منظور درک محدودیت‌های کاربردی پوشش‌های الماس مصنوعی، تعیین ظرفیت تحمل بار پوشش قبل از جدا شدن آن از سطح، در شرایط سایشی از اهمیت بالایی برخوردار است. عامل مهم دیگری که منجر به جدا شدن پوشش الماس از سطح بستر، از جمله بسترهای سرامیکی، می‌شود، تنش حرارتی پسماند بین پوشش و قطعه است که از تفاوت ضریب انبساط حرارتی آنها در حین رسوب‌دهی و سرد شدن، نشات می‌گیرد [۹-۱۲].

در مقاله حاضر، در ابتدا پوشش‌های الماس مصنوعی معرفی شده و سپس طراحی مناسب سامانه^۴ (الماس/بستر)، با تاکید بر بسترهای سرامیکی، به منظور طراحی یک سامانه مقاوم به سایش، مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، خصوصیات نظیر ضخامت، ریز ساختار سطح نهایی پوشش، اثرات اضافه کردن برم بر تنش داخلی، سختی، ضریب اصطکاک و عملکرد سایشی پوشش‌های الماس مصنوعی مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت کاربردهای آنها در صنایع مختلف به اختصار معرفی شده است.

۲- پوشش‌های الماس مصنوعی

استفاده صنعتی از الماس مصنوعی با اولین سنتز توسط "جنرال الکتریک"^۵ در سال ۱۹۵۵ میلادی آغاز شد؛ به طوری که این کمپانی شرایط فشار بالا و دما بالای^۶ (HPHT) لازم، که شبیه شرایط رشد الماس طبیعی بود، را ایجاد کرد. سپس، از اواسط دهه ۱۹۵۰ میلادی، علاقه به تولید الماس با احتمال رشد کربن با استفاده از طیف وسیعی از روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، افزایش یافت و در صنایع مختلف مورد توجه قرار گرفت [۴]. در سالهای اخیر، استفاده از پوشش‌های الماس مصنوعی، به دلیل خواص ویژه آنها، در صنایع مختلف به شدت افزایش یافته است. به عنوان مثال، پوشش‌های الماس مصنوعی گزینه‌ای مناسب، جهت پوشش‌دهی قطعات برشکاری^۷ با اشکال پیچیده، از جنس کامپوزیت‌های زمینه فلزی^۸ (MMC)، آلیاژهای آلومینیم-سیلیکون و کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co)، می‌باشند [۱۳-۱۵، ۴]. با این حال، کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co) معمولاً مناسب‌ترین بستر برای دریافت یک لایه الماس برای کاربردهای ابزارهای برشی در نظر گرفته می‌شود [۴]. همچنین، در کاربردهای پزشکی از پوشش‌های نانو الماس جهت انتقال دارو استفاده می‌شود و به دلیل ویژگی زیست‌سازگاری، این پوشش‌ها بر سطح مفصل‌های مصنوعی اعمال گردیده و نتایج خوبی را ارائه می‌دهند [۱۶]. در این کاربردها ضریب اصطکاک کم و مقاومت به سایش بالای پوشش‌های محافظ الماس مصنوعی، در بهبود عملکرد ابزارها، از اهمیت بالایی برخوردار است. تصویری از ابزارهای برشکاری بدون پوشش و پوشش داده شده با الماس مصنوعی در شکل ۱ نشان داده شده است.

ترکیبات کامپوزیتی از جنس کاربید سیمانی، سختی بالا و مقاومت در برابر سایش و خوردگی بالایی دارند؛ از این رو ابزارهای برشی که به منظور برش پلاستیک‌های مقاوم شده با الیاف کربنی و کامپوزیت‌های AI-SiC استفاده می‌شوند، از این جنس هستند. این کامپوزیت‌ها دارای نسبت استحکام به وزن بالایی بوده و کاربردهای فراوانی در صنایع هوا و فضا و خودروسازی دارند. با این حال، از آنجایی که ابزارهای ساخته شده از کامپوزیت‌های کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co)، شامل ذرات سخت در ساختار خود می‌باشند، این ابزارها در حین ماشین کاری، تحت سایش بالایی قرار می‌گیرند و از این رو باید دارای عملکرد مطلوب و طول عمر بالایی باشند. پوشش‌های محافظ سخت، گزینه‌ای مناسب جهت حفاظت از سطح ابزارهای برشی می‌باشند [۱]. پوشش‌های محافظ بر پایه کربن، دسته‌ای از پوشش‌های سخت هستند که دارای خواص مکانیکی خوب و مقاومت به سایش بالا بوده و کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند [۳، ۲]. از میان این پوشش‌ها، پوشش‌های الماس مصنوعی که به روش‌های فیزیکی یا شیمیایی تهیه شده‌اند، دارای خواص ویژه‌ای می‌باشند که در بسیاری موارد با الماس طبیعی برابری می‌کنند. این پوشش‌ها دارای سختی بالا، هدایت حرارتی خوب، ضریب انبساط حرارتی کم، بی اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، مقاومت در برابر سایش عالی، ضریب اصطکاک پایین، پایداری شیمیایی بالا، عایق الکتریکی و شفافیت نوری گسترده از فرابنفش^۱ (UV) تا زیر قرمز^۲ (IR)، می‌باشند [۴].

یکی از مهم‌ترین کاربردهای پوشش‌های الماس مصنوعی، حفاظت از بسترهای^۳ مختلف در برابر سایش می‌باشد. همانطور که می‌دانیم در شرایط سایش بین دو سطح، عوامل متعددی نظیر طبیعت دو سطح در حال تماس، رفتار سایشی مواد را تعیین می‌کند. بنابراین محیط کاربرد پوشش پایه کربنی، تاثیر به سزایی بر خواص سایشی آن خواهد داشت. در نتیجه زمانی که پوشش الماس مصنوعی به عنوان یک پوشش مقاوم به سایش مطرح می‌گردد، می‌بایست تمامی عوامل محیطی موثر بر خواص آن نیز مورد توجه قرار گیرند [۷-۱۵]. به عنوان مثال، در گزارشی، ابزارهای از جنس کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co) پوشیده شده با الماس و بدون پوشش را جهت دریل کاری یک سری سوراخ در آلیاژ آلومینیم، مورد آزمایش قرار دادند. نتایج آزمایش اثبات کرد که ابزارهای بدون پوشش قبل از خرابی به طور متوسط ۸۰۰۰ سوراخ در آلیاژ آلومینیم ایجاد کرده و ابزارهای پوشش داده شده با الماس به طور متوسط ۲۴۰۰۰ سوراخ ایجاد کرده اند که این نتیجه، نشان‌دهنده بهبود ۳۰۰ درصدی عملکرد مته‌های پوشش داده شده با الماس در مقایسه با مته‌های بدون پوشش می‌باشد [۸]. به علاوه، سازگاری و کیفیت چسبندگی پوشش الماس مصنوعی بر سطح بستر، دو عامل اساسی می‌باشند که باید به دقت طراحی شوند تا از جدایش پوشش از سطح

⁴ System

⁵ General Electrics

⁶ High pressure and high temperature

⁷ Cuttings tools

⁸ Metal Matrix Composite

¹ Ultraviolet

² Far infrared

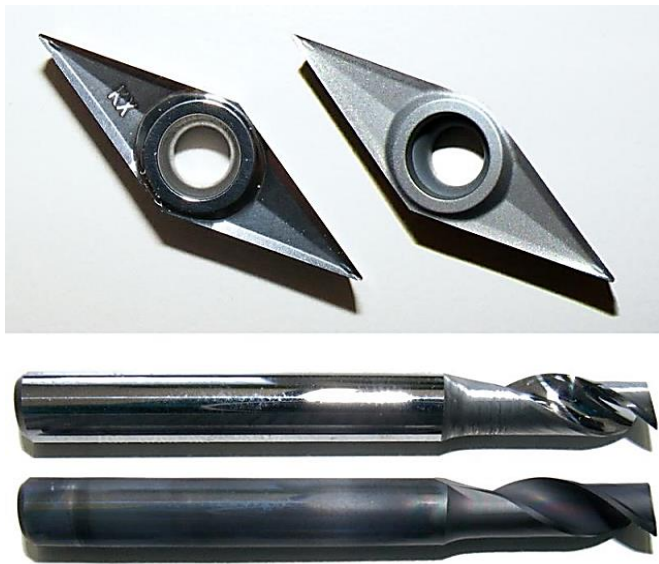
³ Substrates

پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD)، دارای طبیعت بلوری بالا، مدول الاستیک بالا، اندازه دانه بزرگتر و خواص مکانیکی خیلی خوبی هستند؛ این پوشش‌ها دارای رشد دانه ستونی بوده و زبری سطح بالایی دارند. در مقابل، ساختار پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD)، شامل بلورهای الماس احاطه شده توسط فازهای کربن بی‌شکل که عمدتاً ساختار گرافیتی دارند، می‌باشد. پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD)، به جهت حضور فاز گرافیتی در مرزخانه‌ها و اندازه دانه کوچک، دارای سطحی نرم هستند که این سطح نرم، آنها را به گزینه‌ای مناسب جهت کاربردهای سوده‌شناسی تبدیل کرده است [۱۹، ۱۸]. با کاهش اندازه دانه در این پوشش‌ها، چگالی مرزخانه‌ای زیاد شده و مقدار فازهای کربن گرافیتی موجود در مرزخانه‌ها افزایش می‌یابد. کربن‌های گرافیتی، خواص مکانیکی پوشش الماس مصنوعی را کاهش داده و چسبندگی آنها به بستر را کم می‌کنند؛ با این حال، این فاز گرافیتی منجر به کاهش ضریب اصطکاک و افزایش مقاومت به سایش پوشش خواهد شد [۲۰]. از این رو، پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD)، با اندازه دانه کمتر از ۱۰۰ نانومتر، قابلیت‌های کاربردی زیادی دارند و توجهات بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. به عنوان مثال، فرناندز^۹ و همکارانش پوشش‌های الماس با اندازه دانه‌های مختلف را، با تغییر نسبت گازهای متان، آرگون و هیدروژن، به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار رشته داغ^{۱۰} (HFCVD) بر روی بسترهای Si/SiO₂ لایه نشانی کردند [۲۱]. نتایج آزمایشات نشان داد که با کاهش اندازه دانه، زبری کاهش یافته است (جدول ۱). همچنین با مقایسه طیف‌سنجی رامان پوشش‌ها، ثابت شد که با کاهش اندازه دانه، بلورینگی کمتر خواهد شد و قله‌های مربوط به الماس (1332 cm⁻¹) و D، به دلیل افزایش حضور پیوندهای SP² در مرزخانه‌ها، در هم ادغام شده‌اند (شکل ۲) [۲۱].

۳- روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) جهت تهیه پوشش‌های الماس مصنوعی

یکی از روش‌های تهیه پوشش‌های الماس مصنوعی، روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) می‌باشد و همانطور که از نام آن پیداست، رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، شامل واکنش شیمیایی درون یک فاز گازی و همچنین رسوب بر روی سطح بستر است [۴]. این روش، فواید و برتری‌های فراوانی دارد که آن را به مرسوم‌ترین و متداول‌ترین روش جهت تولید الماس مصنوعی نسبت به روش‌های دیگر تبدیل کرده است و در زیر به برخی از آنها اشاره شده است [۲۲]. روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، قابلیت تولید مواد خالص و دارای فشردگی بالا را دارد و با کنترل عوامل موثر در این فرآیند، می‌توان ساختار بلور، ریخت‌شناسی سطح و جهت‌گیری محصولات را کنترل نمود. این فرآیند، می‌تواند لایه‌های یکنواخت با قابلیت ساخت مجدد عالی و چسبندگی معقول در سرعت‌های رسوب‌گذاری بالا ایجاد نماید.

از دیگر کاربردهای پوشش‌های الماس، استفاده از آنها در پنجره‌های نوری^۱، لیزرهای IR با قدرت بالا و سیستم‌های حسگر IR می‌باشد. به طوری که پنجره‌های الماس در برابر تابش پرتویی قدرت بالا، درجه حرارت‌های بالا و بار آیرودینامیکی، به شدت مقاومت می‌کنند [۴]. از طرفی، این پوشش‌ها به عنوان جز نوری^۲، به عنوان گرماگیر^۳ و به عنوان نیمه‌هادی^۴، مورد استفاده قرار می‌گیرند به طوری که برای ایجاد یک نیمه‌هادی از نوع p می‌توان عنصر بور را به الماس دوپ کرد و با دوپ فسفر به الماس، به نیمه‌هادی نوع n دست یافت [۴]. لازم به ذکر است که از پوشش‌های الماس مصنوعی دوپ شده با عناصری نظیر برم، در ابزارهای میکرو-الکتروشمیایی^۵ (MEMS) هم استفاده می‌شود [۱۷]. خواص پوشش‌های الماس مصنوعی به شدت به اندازه دانه وابسته است. اندازه دانه و بلورینگی^۶ پوشش‌های الماس مصنوعی، تعیین کننده خواص مکانیکی و سوده‌شناسی آنها می‌باشد. اندازه دانه این پوشش‌ها را می‌توان با کنترل شرایط رسوبدهی کنترل کرد. پوشش‌های مذکور بر اساس اندازه دانه به دو دسته الماس میکرو بلوری^۷ (MCD) و الماس نانو بلوری^۸ (NCD) تقسیم می‌شوند. الماس میکرو بلوری (MCD) دارای اندازه دانه ۱ تا ۵ میکرومتر و الماس نانو بلوری (NCD) دارای اندازه دانه کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد.



شکل ۱- تصویری از ابزارهای سرامیکی بدون پوشش و پوشش داده شده با الماس مصنوعی [۱۴].

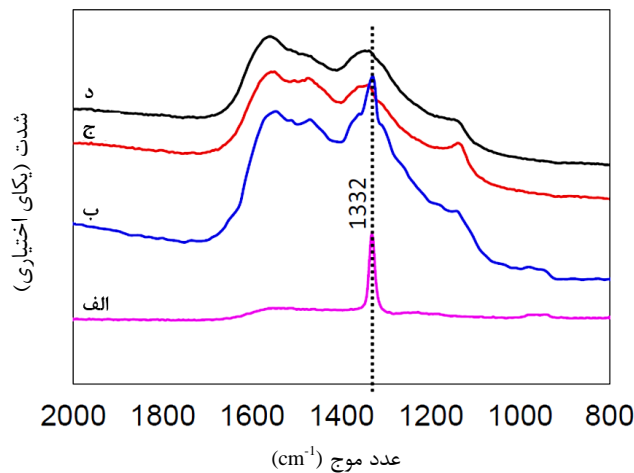
- 1 Optical windows
- 2 Optical component
- 3 Heat sink
- 4 Semiconductor
- 5 Micro Electro Mechanical Systems
- 6 Crystallinity
- 7 Micro-crystal Diamond
- 8 Nano-crystal Diamond

⁹ E.M.A. Fuentes-Fernandez

¹⁰ Hot-filament chemical vapour deposition

جدول ۱- متوسط اندازه دانه و زبری پوشش‌های مختلف الماس با نسبت‌های مختلف گازهای واکنشی [۲۱].

نمونه	نسبت گازهای واکنشی	اندازه دانه (نانومتر)	زبری سطح (نانومتر)
الماس زیر نانو بلوری ^۱ (UNCD)	CH ₄ : ۲ sccm ^۲ Ar: ۹۰ sccm H ₂ : ۱۰ sccm	۵	۷
الماس نانو بلوری (NCD)	CH ₄ : ۲ sccm Ar: ۷۰ sccm H ₂ : ۳۰ sccm	۵۰	۱۲
الماس میکرو بلوری (MCD)	CH ₄ : ۲ sccm H ₂ : ۲۰۰ sccm	۲۷۰۰	۲۰۰



شکل ۲- طیف‌های رامان پوشش‌های، الف) الماس میکرو بلوری، ب، ج) الماس نانو بلوری و د) الماس زیر نانو بلوری [۲۱].

ساعت افزایش داد. فایده دیگر این روش، انعطاف‌پذیری آن در کاربرد وسیعی از واکنش‌گرهای شیمیایی مانند هالیدها، هیدریدها و غیره است به طوری که این فرآیند، که قادر به رسوب‌گذاری در طیف بزرگی از مواد شامل فلزات، کاربیدها، نیتريد‌ها، اکسیدها، سولفیدها و غیره می‌باشد [۲۲]. در این روش، ریخت‌شناسی^۴ و فرآیند رشد پوشش‌ها به چگونگی فعال‌سازی فاز گازی وابسته می‌باشد که تابعی از شرایط رسوب‌دهی است. به عبارت دیگر با کنترل شرایط رسوب‌دهی از قبیل مقدار متان، فشار محفظه و دمای بستر، می‌توان اندازه دانه پوشش الماس را کنترل کرد و به پوشش‌های با اندازه دانه در محدوده میکرومتر تا نانومتر دست یافت [۲۳]. به عنوان مثال با افزایش مقدار متان و کاهش فشار محفظه، می‌توان جوانه زنی ثانویه را افزایش و از پوشش الماس با اندازه میکرو به پوشش الماس با اندازه نانو رسید [۲۲، ۲۴]. در شکل ۳ طرح‌واره از سازوکار^۵ فرآیندهای CVD برای رشد الماس، نشان داده شده است [۴]. در این نمودار، گروه اول گازهای مختلف قابل انتخابی را نشان می‌دهد که می‌توانند در فرآیند CVD استفاده شوند. گروه دوم منعکس‌کننده مجموعه‌ای از منابع انرژی برای فعال‌سازی فرآیند شیمیایی است، به

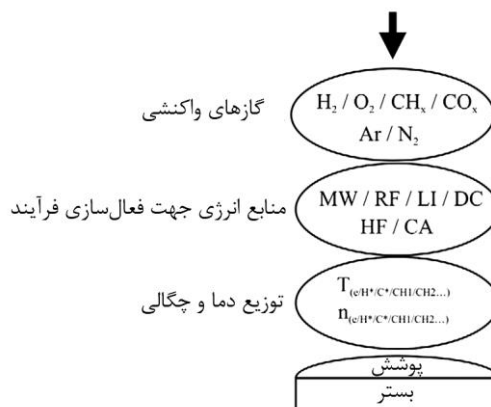
رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، فرآیندی است که نیروی پرتاب بالایی دارد و رسوب‌گذاری در آن بر خلاف روش‌های پراکنشی، تبخیری و دیگر فرآیندهای رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار^۳ (PVD) که رسوب‌گذاری در آن‌ها به صورت جهت‌دار صورت می‌پذیرد، جهت‌دار نمی‌باشد. بنابراین می‌تواند برای پوشش دادن شکل‌های پیچیده و رسوب لایه‌های با تطبیق‌پذیری عالی به کار برده شود. همچنین می‌توان گودی‌های عمیق، سوراخ‌ها و دیگر شکل‌های سه‌بعدی پیچیده را معمولاً با استفاده از این روش به راحتی پوشش‌دهی کرد که این ویژگی یکی از برتری‌های این روش نسبت به روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار (PVD)، می‌باشد. در فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، سرعت رسوب‌گذاری به راحتی قابل تنظیم است؛ به عنوان مثال، برای رشد لایه‌های نازک هم‌بافته برای کاربردهای میکروالکترونیک، سرعت رسوب‌گذاری پایین مناسب می‌باشد در حالی که، برای رسوب‌گذاری پوشش‌های ضخیم با کاربرد محافظتی، سرعت رسوب‌گذاری بالا ترجیح داده می‌شود و از طریق این روش، می‌توان سرعت را تا ده‌ها میکرومتر بر

^۱ Ultrananocrystalline diamond^۲ Standard cubic centimeters per minute^۳ Physical vapor deposition^۴ Morphology^۵ Mechanism

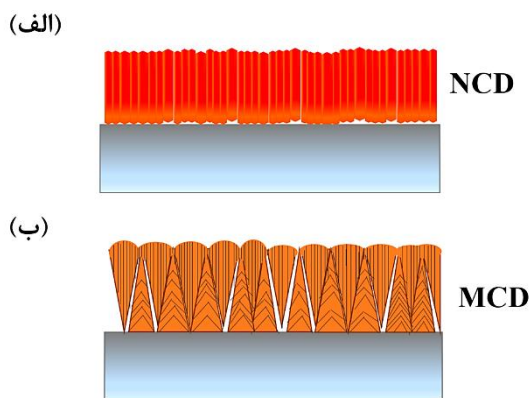
این پیش ماده‌های گازی از طریق پلاسما و یا رشته داغ، انرژی فعال‌سازی را دریافت می‌کنند تا در مسیر فعال‌سازی قرار گرفته، تجزیه شوند و در نهایت گونه‌های رادیکالی را به وجود آورند. در حین فعال‌سازی، واکنش‌های پیچیده‌ای در این گازها به وقوع می‌پیوندد و آنها در نهایت به بستری می‌رسند که دمای آن در حدود ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰ کلوین می‌باشد [۴]. این گونه‌های گازی و رادیکال‌های شکل گرفته، جذب بستر داغ شده و در آن نفوذ می‌کنند. فرآیند نفوذ تا زمانی ادامه می‌یابد که این گونه‌ها از نظر ترمودینامیکی، مکان‌های مناسب جهت انجام واکنش را بیابند و سپس واکنش شکل‌گیری بلورهای الماس مصنوعی اتفاق می‌افتد. به محض اینکه واکنش شکل‌گیری الماس رخ دهد، بلورها بر سطح بستر جوانه زده و به صورت سه‌بعدی رشد می‌کنند. در این روش، گاز هیدروژن موجود در محفظه، جوانه‌های گرافیت را از سطح پوشش در حال رشد اچ کرده و کیفیت شبکه بلوری الماس را افزایش می‌دهد [۴]. که این کار نقش زیادی در بهبود کیفیت پوشش نهایی الماس مصنوعی دارد [۲۷-۲۵]. پوشش‌های الماس مصنوعی شکل گرفته، چند بلوری^۴ بوده و به شکل ستونی رشد می‌کنند. شمایی از فرآیند رشد پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار در شکل ۵ نشان داده شده است.

نتایج مطالعات نشان داده است که نسبت اختلاط گازها نقش مهمی در شکل‌گیری ساختار الماس مصنوعی دارد [۲۹، ۳۰]. به عنوان مثال، زمانی که مخلوط گازی شامل یک درصد متان در هیدروژن باشد، می‌توان به پوشش الماس مصنوعی بسیار بلوری با اندازه دانه میکرونی دست یافت [۳۱]. در مقابل، زمانی که پلاسما غنی از گاز آرگون باشد، سازوکار جوانه زنی، مکرراً اتفاق خواهد افتاد و پوشش‌ها دارای ساختار فوق‌العاده ریز با اندازه دانه زیرنانو (در محدوده ۲ تا ۱۰ نانومتر) خواهند شد [۳۲، ۳۳]. [۲۹]. شمایی از فرآیند رشد پوشش‌های الماس مصنوعی نانو و زیرنانو در شکل ۶ نشان داده شده است.

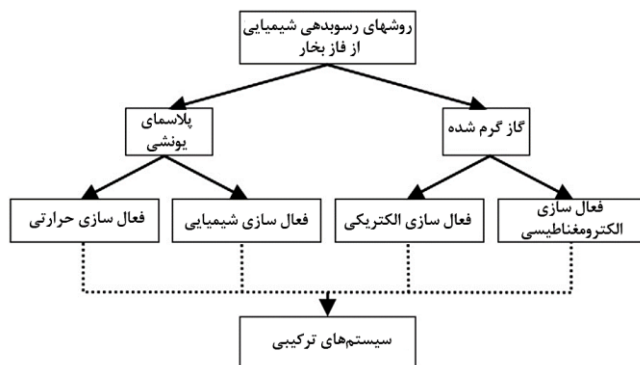
دنبال آن، عوامل اطمینان آورده شده و در بخش آخر، بستر با لایه الماس در حال رشد نمایش داده شده است [۴]. طبق گزارشات بسیاری از محققان از جمله اسپیتسین^۱ و همکارانش، فرآیندهای رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) را می‌توان به چهار نوع مختلف نشان داده شده در شکل ۴ تفکیک کرد [۴]. در مرحله اول، این روش به گاز گرم شده^۲ و پلاسمای یونشی^۳ تقسیم می‌شود. تقسیم‌بندی بعدی، بر اساس ماهیت تحریک است و به چهار دسته فعال‌سازی حرارتی، شیمیایی، الکتریکی یا الکترومغناطیسی تفکیک می‌گردد که این فرآیندها در سیستم‌های ترکیبی که از بیش از یک منبع انرژی استفاده می‌کنند، به هم می‌پیوندند [۴]. روش رسوبدهی شیمیایی الماس مصنوعی از فاز بخار، شامل تجزیه پیش ماده‌های گازی، حاوی مقدار کمی از گازهای هیدروکربنی نظیر CH_4 و C_2H_2 می‌باشد. از هیدروژن موجود در گازها به منظور کنترل ریزساختار، اندازه دانه، جلوگیری از رشد گرافیت و افزایش کیفیت پوشش الماس مصنوعی استفاده می‌شود [۴].



شکل ۳- طرح‌واره از سازوکار فرآیندهای CVD برای رشد الماس [۴].



شکل ۵- شمایی از فرآیند رشد پوشش‌های الماس مصنوعی (الف) پوشش الماس نانو بلوری، (ب) پوشش الماس میکرو بلوری [۲۸]



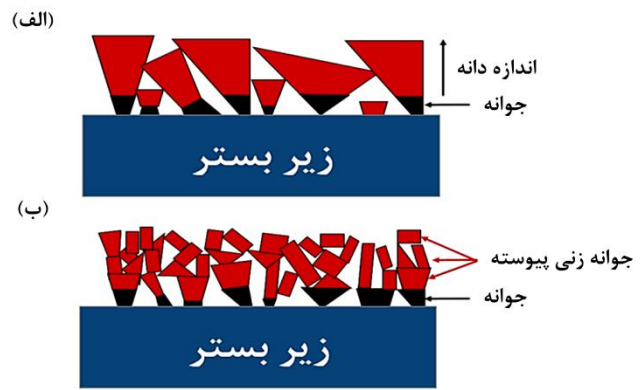
شکل ۴- روش‌های CVD الماس [۴].

¹ Spitsyn
² Heated gas
³ Ionization plasma

⁴ Polycrystalline

پوشش‌های الماس مصنوعی کاربرد دارند، روش رشته داغ^۲ (HFCVD) و روش مایکروویو با کمک پلاسما^۳ (MPCVD) می‌باشند که طرحواره از آنها در شکل ۷ نشان داده شده است [۴].

با این حال، روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار با رشته گرم (HFCVD) روشی شناخته شده و مرسوم تر جهت تهیه پوشش‌های الماس مصنوعی می‌باشد. در این روش رسوب‌دهی، از یک رشته دیرگداز از جنس تنگستن یا تانتال با دمای بالا به منظور فعال‌سازی حرارتی و جذب پیش ماده‌های گازی استفاده می‌شود [۳۹]. دمای بالای رشته، به منظور تهیه گونه‌های گازی و رادیکالها، که نقش به سزایی بر کیفیت پوشش الماسی دارند، از اهمیت بالایی برخوردار است [۴۰]. در ابتدا رشته دیرگداز فلزی تا دمای حدود ۲۲۰۰ درجه سانتیگراد گرم می‌شود، این دما منجر به تجزیه مخلوط گازی CH_4/H_2 شده و شرایط را جهت رشد الماس فراهم می‌سازد. فشار محفظه و سرعت جریان گاز به صورت خودکار، به ترتیب با استفاده از شیر ورودی کپسول‌های گاز و کنترل کننده‌های جرمی جریان گاز، تنظیم می‌شوند. در این روش، مقدار متان، دمای بستر، دمای سیم، فاصله سیم تا بستر و فشار محفظه رسوب‌دهی، عوامل تعیین کننده اندازه دانه و بلورینگی پوشش‌های الماس می‌باشند [۴۱]. گزارش‌های مختلف نشان داده است که بهترین دمای رشته به منظور دستیابی به پوشش الماس مصنوعی، محدوده ۲۲۰۰ تا ۲۳۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۴۲، ۴۳، ۲۰]. زمانی که دمای رشته زیر این دما می‌باشد، سرعت رشد پوشش الماس مصنوعی بسیار پایین است و زمانی که دمای رشته بالاتر از ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد، کربنی شدن^۴ افزایش یافته و در مقابل، طول عمر پوشش به جهت انبساط حجمی کاهش می‌یابد [۴۲]. از طرف دیگر زمانی که دما بالاتر از محدوده مذکور باشد رشته، از طریق گازهای موجود در سامانه، مستعد اکسایش و خوردگی می‌شود و در این حالت نمی‌توان از هر ترکیب گازی استفاده نمود [۲۰].



شکل ۶- شمایی از فرآیند رشد پوشش‌های الماس مصنوعی (الف) الماس نانو دانه و (ب) الماس زیرنانو دانه [۲۸].

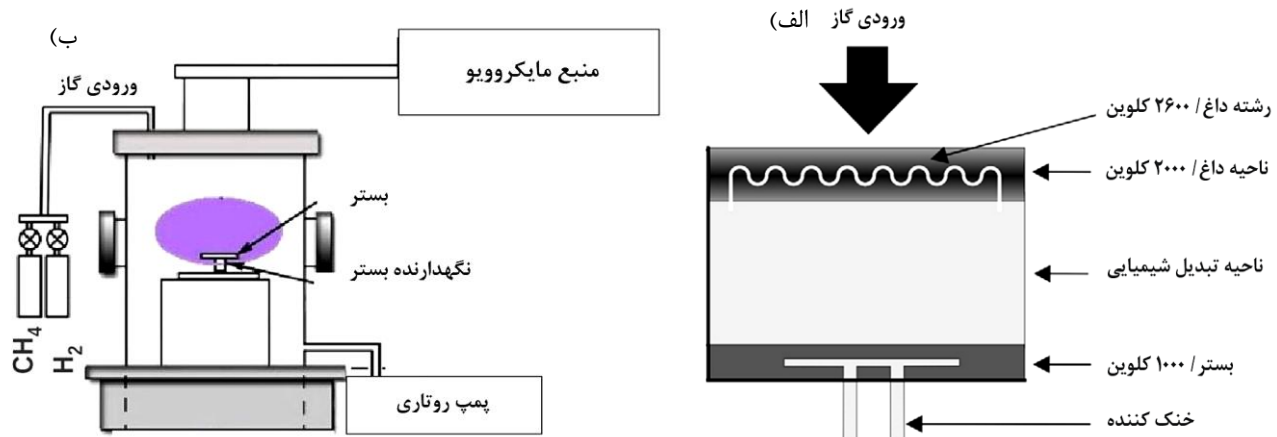
در سامانه معمول رشد پوشش‌های الماس مصنوعی، با استفاده از پیش ماده‌های گازی شامل ترکیبی از CH_4/H_2 ۱ درصد، رشد پوشش‌ها به شکل ستونی بوده و الماس میکرو بلوری با اندازه دانه بزرگ‌تر از ۵۰۰ نانومتر بدست می‌آید [۳۵-۳۲]. با تغییر شرایط رسوب‌دهی و افزایش متان تا ۵ درصد، می‌توان پوشش‌های الماس مصنوعی نانو بلوری تهیه کرد [۳۶]. نتایج تجربی متعدد نشان داده است که با افزایش مقدار متان در مخلوط گازی CH_4/H_2 از ۱ درصد به ۵ درصد، می‌توان اندازه دانه پوشش الماس مصنوعی را به زیر ۱۰ نانومتر رساند. نتایج نشان داده است که، پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده تحت مقدار بالای متان، دارای ریخت ظاهری^۱ نرم و گل کلمی هستند و در مقابل، زمانی که مقدار متان در حین تهیه پوشش‌ها ۲ درصد باشد پوشش‌ها ریخت ظاهری چندوجهی خواهند داشت [۳۷]. از طرفی، بررسی اثرات فشار محفظه بر اندازه دانه پوشش‌های الماس مصنوعی نشان داده است که با کاهش فشار رشد از $37/5$ تور به ۱ تور، اندازه دانه از میکرومتر به نانومتر رسیده است [۳۸]. مرسوم‌ترین روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار که جهت تهیه

² Hot-filament chemical vapour deposition

³ Microwave plasma chemical vapour deposition

⁴ Carburization

¹ Morphology

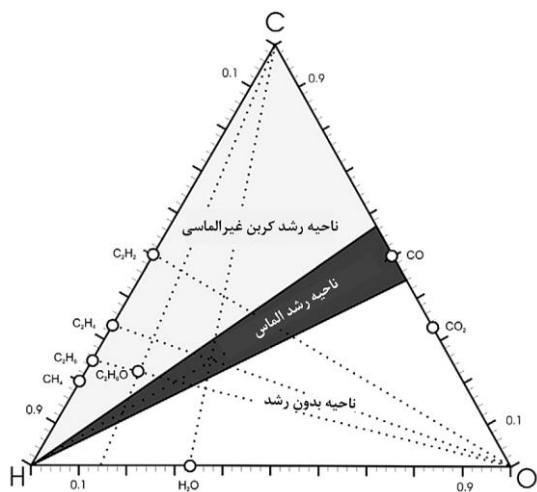


شکل ۷- طرحواره از فرآیندهای (الف) رشته داغ و (ب) مایکروویو با کمک پلاسما [۴].

منجر به اتفاقات مهم زیر در حین رشد پوشش می‌شوند [۴۰، ۴۴].
 ۱- علیرغم اینکه عمق پوشش الماس شامل پیوندهای sp^3 است اما سطح آن دارای پیوندهای آزادی می‌باشد که می‌بایست به منظور جلوگیری از شکل‌گیری پیوندهای sp^2 و تشکیل گرافیت، مهار شوند. اتم‌های H و گاهی OH می‌توانند پیوندهای کربن sp^2 را با سرعتی تا ۳۰ برابر بیشتر از پیوندهای کربن sp^3 ، از سطح پوشش در حال رشد بزدایند^۲ و پیوندهای sp^3 را پایدار سازند. به علاوه تعدادی از اتم‌های هیدروژن، به این پیوندهای آزاد وصل شده و مانع از گرافیت شدن سطح می‌شوند.
 ۲- اتم‌های H با CH_4 واکنش داده و رادیکال‌های فعال CH_3 را ایجاد می‌کنند، که این رادیکال‌ها پیش ماده لازم جهت رشد الماس می‌باشند.
 ۳- اتم‌های H با زنجیره‌های هیدروکربنی فاز گازی، واکنش می‌دهند و با شکستن آنها به ملکول‌های کوچک، مانع از شکل‌گیری ترکیبات پلیمری می‌شوند [۴۴، ۴].

۵- بررسی ریزساختار پوشش‌های الماس مصنوعی

طیف‌سنجی رامان^۳ یک روش غیرمخرب و معمول جهت بررسی ساختار پوشش‌های کربنی از جمله پوشش‌های الماس مصنوعی می‌باشد. این آزمون طیف‌سنجی، روشی معمول جهت ارزیابی کیفیت بلوری پوشش‌های الماس می‌باشد و با استفاده از آن می‌توان شکل‌گیری و فراوانی فازهای کربنی sp^2 و sp^3 را در سامانه پوشش تشخیص داد. زمانی که در پوشش‌های الماس مصنوعی، از نور لیزر (طیف مرئی) جهت تهییج استفاده می‌شود تنها می‌توان موقعیت‌های sp^2 را مشاهده کرد؛ اما زمانی که پرتو فرابنفش جهت تهییج بکار برده می‌شود، مستقیماً می‌توان موقعیت‌های sp^3 را مشاهده نمود. بنابراین، طیف‌سنجی رامان یکی از کاربردی‌ترین آزمون‌ها جهت تجزیه و تحلیل پوشش‌های الماس مصنوعی می‌باشد. الماس دارای ساختار مکعبی^۴ FCC بوده و به گروه فضایی Fd-3m تعلق دارد.



شکل ۸-۱- دیاگرام فازی C-H-O برای رشد الماس [۴].

گرچه این روش معایبی نظیر سرعت رسوبدهی کم و درصد ناخالصی بالا دارد، با این حال، روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار با رشته گرم (HFCVD) همچنان یکی از روش‌های جذاب جهت تهیه پوشش‌های الماس مصنوعی می‌باشد و می‌توان با طراحی مناسب فرآیند رسوبدهی، از این روش جهت رسوبدهی سطوح بزرگ با ضخامت دلخواه و یکنواختی بالا استفاده کرد [۴۳].

۴- سازوکار رشد پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار

به منظور تهیه پوشش‌های الماس مصنوعی، در ابتدا گونه‌های گازی مورد استفاده به محفظه رسوبدهی تزریق می‌شوند. معمول‌ترین مخلوط گازی مورد استفاده به عنوان منبع کربن جهت تهیه پوشش‌های الماس در روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، شامل ۱ درصد متان (CH_4) در ۹۹ درصد هیدروژن (H_2) می‌باشد که از یک ناحیه فعال‌سازی شامل رشته داغ یا تخلیه الکتریکی عبور می‌کند. این ناحیه به ذرات گاز انرژی می‌دهد و این انرژی فعال‌سازی، ملکول‌های گاز را به رادیکال‌های فعال تبدیل کرده و دمای گاز را تا چند هزار درجه کلون افزایش می‌دهد. این ذرات فعال تا زمان برخورد با بستر، با هم مخلوط شده و واکنش‌های شیمیایی پیچیده‌ای انجام می‌دهند. در این مرحله، گونه‌های مختلف می‌توانند جذب بستر شده و با آن واکنش دهند، از سطح بستر وا جذب شده و وارد فاز گازی شوند، و یا تا زمانیکه موقعیت واکنش‌دهی مناسب پیدا کنند بر روی سطح حرکت کرده و وقتی تمام شرایط مهیا شد، الماس بر روی سطح شکل بگیرد. در ابتدا به نظر می‌رسد که فرآیند شکل‌گیری پوشش الماس، شامل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی پیچیده‌ای می‌باشد که پیش‌بینی شکل‌گیری الماس را سخت می‌سازد؛ اما مطالعات بچمن^۱ و همکارانش سرنخی را در جهت پیش‌بینی شکل‌گیری الماس ارائه دادند [۴]. آنها اولین کسانی بودند که نشان دادند سنتز الماس فقط در ناحیه کوچکی از دیاگرام فازی C/H/O امکان‌پذیر است، که در شکل ۸ نشان داده شده است. آنها دریافتند که بیشترین درصد رخداد فرآیند تولید الماس، در امتداد خطی قرار دارد، که با غلظت یکسان اتم‌های C و O نشان داده شده است؛ که در نتیجه می‌توان با استفاده از مخلوط گازی اکسیژن یا هیدروژن با غلظت‌های مختلف متان، پوشش‌های الماس را روی بسترهای مختلف رشد داد [۴].

در حین فرآیند تجزیه حرارتی پیش ماده گازی، هیدروژن اتمی (H) و رادیکال‌های CH_3 شکل می‌گیرند. این رادیکال‌ها نقش مهمی در شکل‌گیری پوشش الماس دارند، به طوری که به داخل بستر نفوذ کرده، با آن واکنش داده و پیوند C-C را تشکیل می‌دهند. این پیوند پایه و اساس شکل‌گیری شبکه الماس مصنوعی می‌باشد. همچنین اثبات شده است که اتم‌های هیدروژن موجود در سامانه، نقش به‌سزایی در شکل‌گیری ساختار پوشش الماس مصنوعی و رشد مداوم آن دارند، که

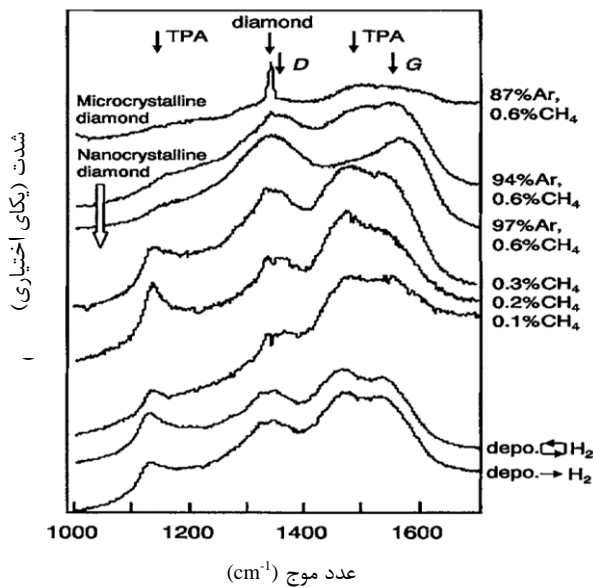
² Etching

³ Raman spectroscopy

⁴ Face-Centered Cubic

¹ Bachmann

و زبری سطح آنها را مقایسه کنند (شکل ۱۰) [۴۸]. با توجه به شکل ۱۰ و نتایج ارائه شده در جدول ۲، کاملاً مشهود است که متوسط اندازه دانه‌ها پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) روی گلوله‌ها و صفحات به مراتب بزرگ‌تر از متوسط اندازه دانه‌ها پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) می‌باشد. علاوه بر این، متوسط زبری سطح (Ra) پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) بیشتر از پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) برآورد شد که نشان‌دهنده رابطه مستقیم زبری سطح با اندازه دانه مربوطه است [۴۸]. بنابراین می‌توان پذیرفت که یکی از روش‌های مناسب جهت بررسی هر چه دقیق‌تر ساختار پوشش‌های الماس، میکروگراف‌های SEM می‌باشد.

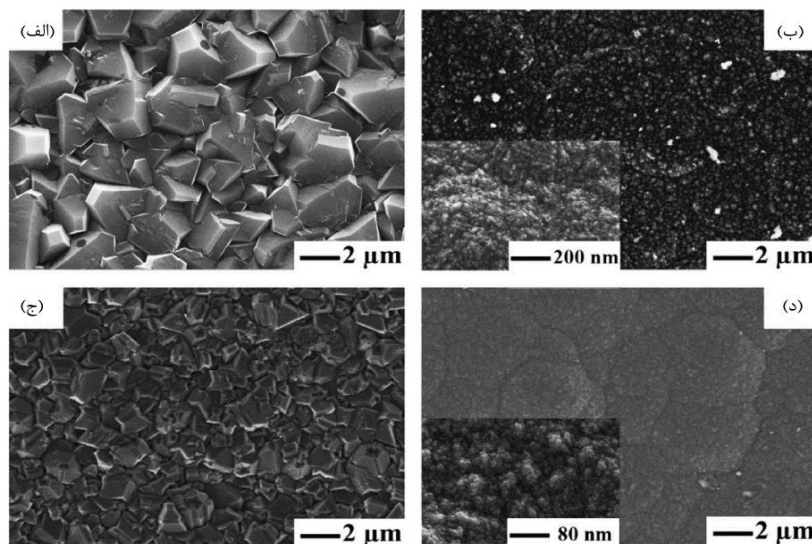


شکل ۹ - تصویر آنالیز رامان از پوشش‌های الماس میکروبلوری (MCD) و نانوبلوری (NCD) [۲۹].

در پوشش الماس مصنوعی خالص با درجه بلوری بالا، تنها یک قله^۱ قوی و تیز در 1332 cm^{-1} مشاهده می‌شود. شیفت این قله از موقعیت استاندارد خود، در اثر تنش موجود در پوشش اتفاق می‌افتد به طوری که، شیفت قله به سمت راست نشانگر تنش فشاری و شیفت قله به سمت چپ نشانگر تنش کششی می‌باشد [۴۵، ۴۶]. با این حال، در طیف رامان پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، قله‌های معمول G ، $v1$ ، $v2$ هم مشاهده می‌شوند که منشا آنها کربن گرافیتی موجود در مرزدانه‌ها می‌باشد. بنابراین با توجه به اینکه چگالی مرزدانه‌ای در پوشش‌های الماس مصنوعی (الماس میکرو بلوری (MCD) و الماس نانو بلوری (NCD)) متفاوت است، طیف رامان آنها هم متفاوت خواهد بود. مثالی از طرح رامان پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) و الماس نانو بلوری (NCD) در شکل ۹ نشان داده شده است. در این نمودار، قله $v1$ در حدود 1140 cm^{-1} ، معمولاً نشانه‌ای از ساختار نانو بلوری (NCD) پوشش الماس است و در این حالت معمولاً قله $v3$ را در حدود 1480 cm^{-1} خواهیم داشت. این دو قله، نشان دهنده زنجیره TPA^2 در مرزدانه‌های پوشش الماس نانو بلوری (NCD) می‌باشند. علاوه بر این قله‌ها، طیف رامان پوشش‌های چند بلوری الماس، یک قله پهن را در طول موج‌های 1540 cm^{-1} تا حدود 1580 cm^{-1} نشان می‌دهد که متعلق به فاز گرافیت (پیوند G) می‌باشد [۴۷].

روش دیگر جهت مقایسه و بررسی ساختار انواع پوشش‌های الماس مصنوعی، استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۳ و تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از آن می‌باشد. به عنوان مثال، در گزارشی ریخت پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) و الماس نانو بلوری (NCD) را از طریق میکروگراف‌های SEM دو پوشش مذکور لایه نشانی شده بر روی بسترهای صفحه‌ای و توپی، مورد بررسی قرار دادند و توانستند اندازه دانه

- ¹ Peak
- ² Trans-Poly Acetylene
- ³ Scanning electron microscope



شکل ۱۰- ریخت‌شناسی (میکروگراف‌های SEM) توپ‌ها و صفحات پوشش داده شده با الماس میکرو بلوری و الماس نانو بلوری، الف) پوشش الماس میکرو بلوری روی توپ، ب) پوشش الماس نانو بلوری روی توپ، ج) فیلم الماس میکرو بلوری روی صفحه و د) الماس نانو بلوری روی صفحه [۴۸].

جدول ۲- اندازه دانه و زبری سطح و مدول یانگ پوشش‌های الماس میکرو بلوری و نانو بلوری [۴۸].

نمونه	اندازه دانه (نانومتر)	زبری سطح (نانومتر)
پوشش الماس میکرو بلوری (MCD)	۲۵۰۰	۱۹۶
پوشش الماس نانو بلوری (NCD)	<۱۰۰	۱۳۵

۶- بررسی خواص مکانیکی پوشش‌های الماس مصنوعی

خواص مکانیکی پوشش‌های سخت با عوامل مهم ریزساختاری از قبیل اندازه دانه، چگالی و زبری سطح، ساختار بلوری و تنش پسماند داخلی مرتبط می‌باشد. روش موثری که جهت ارزیابی خواص مکانیکی پوشش‌های الماس مصنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد، نانو دندانده گذاری است. مشخصه‌های بدست آمده از این آنالیز عبارت است از سختی، مدول یانگ^۱ ($E^* = E/(1-\nu^2)$)، بازیابی الاستیک^۲ (We) و نسبت پواسن^۳ (ν)؛ که این مشخصه‌ها از نمودار بار مکانیکی- جابجایی، که از فرآیند بارگذاری / باربرداری سطح نمونه در دستگاه نانو دندانده گذاری رسم می‌گردد، قابل محاسبه می‌باشند (شکل ۱۱).

سختی، یکی از مهم‌ترین خواص مکانیکی پوشش‌های الماس مصنوعی است که تعیین کننده قابلیت آنها در کاربردهای مکانیکی و سوده‌شناسی می‌باشد. همان‌طور که می‌دانیم سختی عبارت است از مقاومت یک سطح در مقابل نفوذ یک فرورونده که با نیرویی مشخص بر سطح نیرو وارد می‌کند. دو عامل مهم تعیین کننده سختی پوشش‌های الماس مصنوعی، اندازه دانه و کیفیت بلوری پوشش‌ها می‌باشد. به عنوان مثال، با افزایش مقدار فاز کربن گرافیتی در مرزخانه‌های پوشش الماس مصنوعی، سختی آن افت می‌کند و در صورتی که پوشش الماس مصنوعی خالص و کاملاً بلوری باشد، سختی افزایش می‌یابد. در این نوع پوشش‌ها، اندازه دانه پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) کوچکتر از پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) می‌باشد و بنابراین اثر هال-پتچ^۴ انتظار می‌رود پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) سختی بالاتری داشته باشند. اما این پوشش‌ها به علت بالا بودن چگالی مرزخانه‌ای که شامل ناخالصی‌های هیدروژن و گرافیت می‌باشد، کیفیت بلوری پایین تری داشته و مقادیر سختی کمتری را نسبت به پوشش‌های میکرو بلوری نشان می‌دهند [۴۹، ۵۰]. به عبارت دیگر کاهش اندازه دانه پوشش‌های الماس مصنوعی، مقادیر سختی و سفتی این پوشش‌ها را کاهش خواهد داد (گرچه این پوشش‌ها چقرمگی بالاتری خواهند داشت) [۵۱]. با این حال، مطالعات متعددی در زمینه ی ارزیابی سختی پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) وجود دارد که سختی این پوشش‌ها را در محدوده ۱۰ گیگاپاسکال (پوشش با سختی متوسط) تا ۱۰۰ گیگاپاسکال (پوشش فوق سخت) نشان می‌دهد که مقادیر بسیار قابل توجهی می‌باشد. به عنوان مثال، در گزارشی توسط ویورا^۵ و همکارانش، ثابت شد که با

افزایش اندازه دانه پوشش‌های الماس، سختی و مدول یانگ روند افزایشی خواهد داشت که در جدول ۳ ارائه شده است [۵۱].

در گزارش دیگری، پوشش‌های الماس با روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) بر روی بستری از جنس کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co) لایه‌نشانی شدند و نتایج آزمایش‌ها نشان داد که مقادیر مدول الاستیک پوشش نسبت به بستر، افزایش شدیدی داشته است (مدول الاستیک بستر ۷۲۰ گیگا پاسکال و مدول الاستیک پوشش الماس ۱۰۵۰ گیگا پاسکال گزارش شد) و سختی بستر به واسطه پوشش‌دهی با الماس، از حدود ۱۵ گیگا پاسکال به مقدار تقریبی ۴۰ گیگا پاسکال افزایش یافته است [۵۲]. با توجه به مطالب فوق می‌توان بیان کرد که خواص مکانیکی عالی پوشش‌های الماس مصنوعی (به عنوان مثال: مقادیر سختی بالا)، آنها را جهت کاربردهای گسترده‌ای مناسب می‌سازد [۵۳].

۷- بررسی خواص سوده‌شناسی پوشش‌های الماس مصنوعی

خواص سایشی پوشش‌های الماس مصنوعی به عوامل ریزساختاری از قبیل اندازه دانه، استحکام مرزخانه‌ای، وجود ناخالصی‌های کربنی غیرالماسی و زبری سطح وابسته می‌باشد [۵۴، ۵۵]. نتایج گزارش‌های مختلف نشان داده است که، زمانی که پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) تحت آزمون سایش خشک با استفاده از سرهای ساینده از جنس Si_3N_4 ، SiC و Al_2O_3 قرار می‌گیرند، عملکرد بسیار خوبی را ارائه می‌دهند [۵۴، ۵۵]، که علت آن، ضریب اصطکاک پایین، سختی بالا و پایداری شیمیایی آنها می‌باشد [۵۶]. به دلیل پایداری شیمیایی بالا و گرافیت شدن ساختار در حین فرآیند سایش، پوشش‌های الماس مصنوعی در خانواده پوشش‌های خود روانکار جای می‌گیرند. عامل مهمی که تعیین کننده خواص سایشی پوشش‌های الماس مصنوعی می‌باشد، زبری سطح آنها است. به عنوان مثال ساختار چندوجهی پوشش‌های (MCD)، زبری و ضریب اصطکاک آنها را افزایش می‌دهد، در حالی که پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) زبری کمتری دارند و وجود ساختارهای کربن گرافیتی در مرزخانه‌های این پوشش‌ها، ضریب اصطکاک آنها را کاهش می‌دهد [۵۷]. به عنوان مثال، وانگ و همکارانش در گزارشی دریافتند که ضریب اصطکاک پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) کمتر از پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) می‌باشد که این نتیجه، مهر تاییدی بر ادعای فوق بود (جدول ۴) [۵۸]. همچنین نتایج متعددی نشان می‌دهند، زمانی که عنصر برم به پوشش‌های الماس نانو بلوری اضافه می‌شود، ضریب اصطکاک پوشش‌ها در تماس با سر ساینده سرامیکی، کاهش می‌یابد [۵۳] و وقتی عناصر برم و سیلیسیم به مرز مشترک پوشش و بستر متصل می‌شوند، چسبندگی پوشش بر سطح بستر افزایش می‌یابد [۵۹].

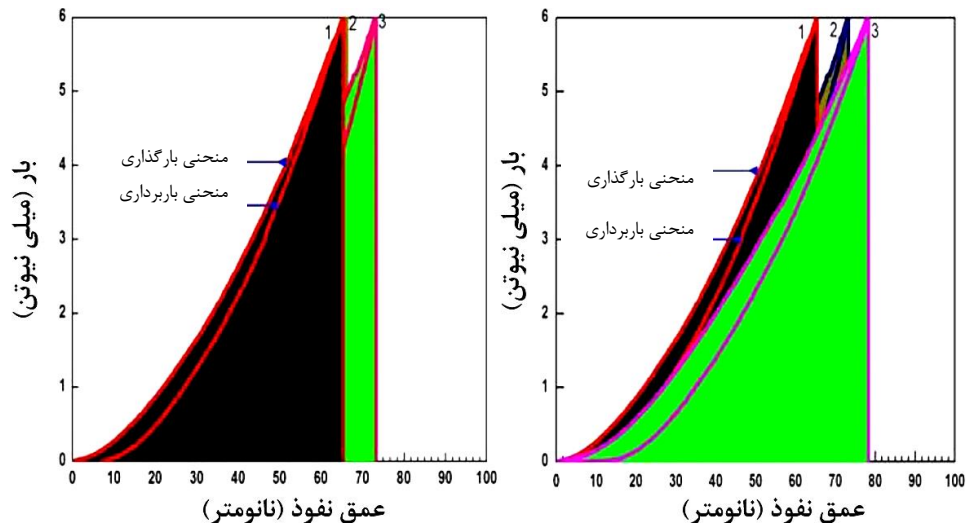
¹ Young's modulus

² Elastic recovery

³ Poisson's ratio

⁴ Hall-Petch effect

⁵ M. Wiora



شکل ۱۱- نمودار بار- جابجایی پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) و نانو بلوری (NCD) [۴۷].

جدول ۳- سختی و مدول یانگ پوشش‌های الماس، به عنوان تابعی از اندازه دانه [۵۱].

اندازه دانه (نانومتر)	سختی (گیگا پاسکال)	مدول یانگ (گیگا پاسکال)
۱۰	۶۸	۶۰۰
۱۵	۷۹	۷۰۰
۲۰	۸۳	۷۳۰
۶۰	۸۸	۸۵۰

جدول ۴- ضرایب اصطکاک پوشش‌های MCD و NCD و بستر بدون پوشش در برابر لغزش توپ های فولاد کروم [۵۸].

نمونه	ضریب اصطکاک
بستر بدون پوشش (آلیاژ Ti6Al4V)	۰/۲۸
پوشش الماس میکرو بلوری (MCD)	۰/۲
پوشش الماس نانو بلوری (NCD)	۰/۱

اکسیدشدن با اعمال میکرو آرک^۱ (MAO) (روشی موثر جهت اصلاح سطحی آلیاژهای تیتانیوم) و روش کندوپاش مغناطیسی غیرتعدادلی^۲، بر سطح بسترهای تیتانیوم پوشش داده شدند. نتایج این گزارش نشان داد که پوشش‌هایی که بر روی سطح بسترهای اصلاح سطحی شده، رسوبدهی شده بودند مقاومت سایشی، خوردگی و سوده‌شناسی بهتری داشتند [۶۰].

۸- بررسی چسبندگی پوشش‌های الماس مصنوعی

چسبندگی، یکی از خواص مهم انواع پوشش‌ها از جمله پوشش‌های الماس مصنوعی می‌باشد و عموماً کیفیت ریزساختاری لایه میانی پوشش و بستر، قدرت چسبندگی بین آنها را تعیین می‌کند.

در گزارشی، سرمته‌های دریل با پوشش‌های الماس مصنوعی که به آنها عناصر برم و سیلیسیم اضافه شده بود، رسوبدهی شدند و نتایج حاکی از طول عمر بالاتر و عملکرد بهتر سرمته‌های پوشش داده شده در مقایسه با سرمته‌های بدون پوشش بود که نمونه ای از اثبات این ادعا، در شکل ۱۲ نمایش داده شده است [۵۹].

همانطور که در شکل ۱۲ مشخص است، سرمته‌های WC-Co بدون پوشش در مقایسه با سرمته‌های با پوشش الماس نرخ سایش بسیار بیشتری را تجربه می‌کنند. در مورد سه نوع سرمته پوشش داده شده با الماس، نرخ سایش سرمته‌های پوشیده شده با الماسی که سیلیسیم به آنها اضافه شده است کمتر از پوششی است که بور به آنها الحاق گشته است و در عین حال، سرمته‌های با پوشش الماس معمولی، نرخ سایش بالاتری نسبت به دو نوع سرمته پوشش داده شده دیگر می‌باشد [۵۹].

همچنین در گزارش دیگری، پوشش‌های الماس مصنوعی با ترکیب روش

¹ Micro Arc Oxidation

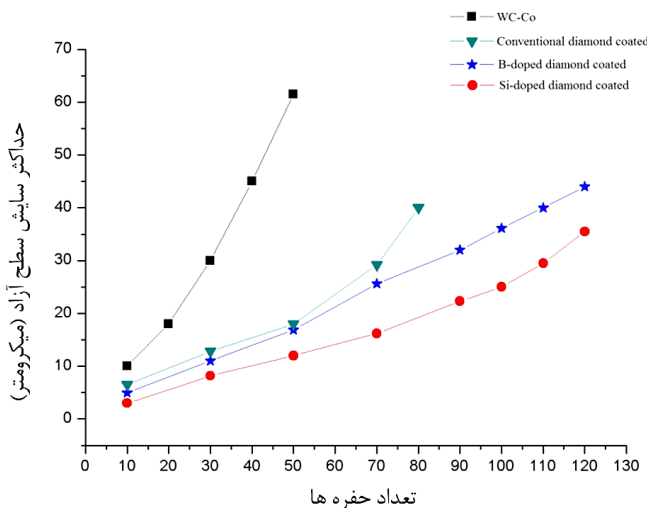
² Unbalanced magnetron sputtering

سطح بستر، ساختار پوشش را به کربن گرافیتی تبدیل کرده و به طبع آن چسبندگی بر سطح بستر کاهش می‌یابد. بنابراین مرحله مهم جهت افزایش چسبندگی پوشش الماس مصنوعی بر سطح بستر کاربرد تنگستن-کبالت (WC-Co)، حذف کبالت سطح از طریق اچ شیمیایی^۲ می‌باشد [۶۶]. همانطور که ذکر شد عامل دیگری که مختل کننده ی چسبندگی پوشش به سطح بستر می‌باشد، شکل‌گیری فازهای کربن گرافیتی در فصل مشترک بین پوشش و بستر است. به همین دلیل پوشش‌های الماس نانو بلوری (NCD) که دارای مقادیر بیشتری از پیوندهای sp² می‌باشند، در مقایسه با پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD)، دارای چسبندگی کمتری بر سطح بسترهای سرامیکی می‌باشند. تنش پسماند شکل گرفته در سامانه پوششی الماس مصنوعی/بستر، عامل دیگری است که می‌تواند چسبندگی پوشش بر سطح بستر را مختل کند. تنش پسماند در این سامانه‌های پوششی عموماً از نوع فشاری می‌باشد و در حین سرد شدن به جهت تفاوت بالای ضریب انبساط حرارتی بین پوشش و بستر، شکل می‌گیرد [۶۷]. اگر این تنش، از قدرت چسبندگی پوشش به بستر بیشتر باشد منجر به ایجاد میکرو ترک و حتی کنده شدن پوشش از سطح بستر خواهد شد (شکل ۱۳). با این وجود، می‌توان با انتخاب بستر مناسب و بهینه‌سازی شرایط رسوبدهی، این تنش‌های حرارتی را به حداقل رساند [۶۸].

۸-۱- روش‌های افزایش چسبندگی پوشش‌های الماس مصنوعی بر سطح بسترهای سرامیکی

همانطور که قبلاً ذکر شد، چسبندگی ضعیف پوشش‌های الماس مصنوعی بر سطح بسترهای سرامیکی نظیر کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co)، از مشکلات اساسی این پوشش‌ها به حساب می‌آید. طراحی مناسب سامانه "الماس /بستر" جهت بهبود قدرت چسبندگی پوشش به بستر، به دانش کافی در زمینه اثرات خلوص بستر و روش اصلاح سطح، نیازمند است. همچنین گزارش‌های متعدد نشان می‌دهد، تنها زمانی می‌توان به بیشینه کارایی پوشش‌های الماس میکرو بلوری (MCD) و الماس نانو بلوری (NCD) در کاربردهای ماشین کاری و سوده‌شناسی دست یافت، که ریزساختار پوشش‌ها کنترل شود و اصلاح سطحی بر سطح بستر صورت پذیرد [۲۰]. به عبارت دیگر، کنترل شرایط رسوبدهی در حین تهیه پوشش الماس مصنوعی و بهینه‌سازی اندازه بلور، به منظور دستیابی به خواص مطلوب در پوشش نهایی اهمیت بسزایی دارد.

با توجه به اینکه چسبندگی پوشش‌های الماس مصنوعی بر سطح بسترهای سرامیکی در مقایسه با بسترهای فلزی دارای پیچیدگی بیشتری می‌باشد، در ادامه روش‌های اصلاح سطحی صورت گرفته جهت بهبود چسبندگی پوشش‌های الماسی بر سطح این بسترها معرفی می‌شوند [۸۰-۱۱، ۶۹].



شکل ۱۳- مشاهده گرافیکی سایش پهلویی^۱ در مقابل تعداد سوراخ‌های دریل شده /۵۹/.

به عنوان مثال چسبندگی بین پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) و بستر کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co)، از نوع قفل شدن مکانیکی می‌باشد و به عوامل زیر وابسته است:

- ۱- ریز ساختار سطح بستر کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co)، که خود به دو عامل خلوص و روش اصلاح سطحی وابسته می‌باشد.
 - ۲- کیفیت لایه‌های اولیه پوشش الماس مصنوعی که بر سطح بستر کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co) رسوبدهی شده است، که این مهم با کنترل دقیق شرایط رسوبدهی قابل دستیابی می‌باشد.
- برای آنکه پوشش‌های الماس مصنوعی در کاربردهای خشن صنعتی نظیر ابزارهای برشی عملکرد خوبی داشته باشند، کیفیت چسبندگی آنها بر سطح قطعه از اهمیت بالایی برخوردار است و باید به دقت کنترل شود [۶۱، ۱۲]. راهبردهای متنوعی جهت بهبود چسبندگی پوشش‌های الماس مصنوعی بر سطح انواع بسترها بکار گرفته شده است که به نوبه خود کارآمد می‌باشند. به عنوان مثال زبری سطح بالای بستر و شکل‌گیری فازهای کربن گرافیتی در فصل مشترک بستر و پوشش، چسبندگی پوشش الماس بر سطح بستر را مختل خواهند کرد [۶۲، ۶۳]. با این وجود، ثابت شده است که زمانی که سطح بستر، به عنوان مثال کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co)، قبل از رسوبدهی از طریق روش اصلاح سطحی مناسب اصلاح گردد، مشکلات ذکر شده بسیار کم خواهد شد [۶۴]. همچنین، مطالعه دیگری نشان داده است که با حذف کبالت از سطح، از طریق اصلاح سطحی، می‌توان چسبندگی پوشش را افزایش داد [۶۵]. در ابزارهای سرامیکی با ترکیب کاربید تنگستن سمانته، از کبالت به عنوان اتصال‌دهنده استفاده می‌شود و این عنصر چسبندگی پوشش الماس مصنوعی بر سطح بستر را کاهش می‌دهد زیرا کبالت موجود بر

² Chemical Etching

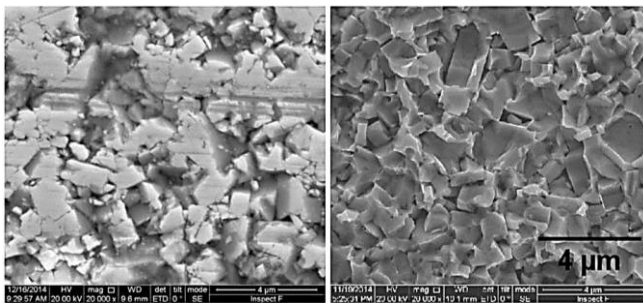
¹ flank wear



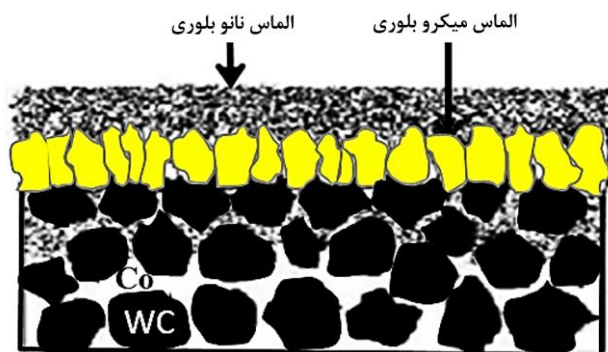
شکل ۱۳- شمایی از تنش داخلی فشاری شکل گرفته در پوشش الماسی، ناشی از تفاوت ضریب انبساط حرارتی پوشش و بستر [نویسنده]

نشان داده شده است.

به عنوان مثال، در گزارشی، یان^۲ و همکارانش پوشش‌های تک لایه و چند لایه الماس لایه نشانی شده بر روی بستر کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co) را مورد بررسی و مقایسه قرار دادند [۸۷] و دریافتند که ضریب اصطکاک پوشش‌های چند لایه به مراتب کمتر از پوشش‌های تک لایه با مقادیر مختلف متان می‌باشد (شکل ۱۶). آنها همچنین ثابت کردند که با تغییر معماری پوشش‌های الماسی از حالت تک لایه به چند لایه، نرخ سایش به شدت کاهش می‌یابد (شکل ۱۷); که این نتایج توانست فواید پوشش‌های ترکیبی چند لایه نسبت به پوشش‌های تک لایه را ثابت کند [۸۷].



شکل ۱۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بستر الف) قبل و ب) بعد از عملیات اصلاح سطحی [۷۲].



شکل ۱۵- شمایی از شکل عمومی پوشش‌های الماس دو لایه.

۹- فرآیند اصلاح سطحی

روش‌های رسوبدهی پوشش‌های الماس مصنوعی بر سطح بسترهای سرامیکی مختلف، در سال‌های اخیر به سرعت توسعه یافته و کیفیت پوشش‌های جدید تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، بهبود قابل ملاحظه‌ای داشته است. اما نکته مهمی که باید در نظر گرفته شود این است که در صورت عدم انجام پیش عملیات اصلاح سطحی، چگالی جوانه زنی پوشش‌های مذکور تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، کم خواهد بود [۶۶]. به عنوان مثال راهبردهایی که در حال حاضر از طریق اصلاح سطحی، جهت رشد پوشش‌های الماس مصنوعی بر سطح کاربید تنگستن-کبالت (WC-Co) اتخاذ شده است عبارتند از [۶۷-۶۹].

الف) اچ شیمیایی WC [۷۴-۷۲، ۸].

ب) اچ شیمیایی کبالت موجود در سطح [۷۶، ۷۵].

ج) کاشت نانو الماس [۸۰-۷۷].

در شکل ۱۴، نمونه ای از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱ از سطح بستر قبل و بعد از عملیات اصلاح سطحی، نشان داده شده است.

۱۰- پوشش‌های ترکیبی الماسی چندلایه

به منظور کنترل خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی پوشش‌های الماس مصنوعی، جهت استفاده در کاربردهای مختلف صنعتی، طراحی سامانه پوشش-بستر از اهمیت بالایی برخوردار است. به عنوان مثال، سامانه پوششی مطلوب برای کاربردهای ماشین‌کاری، باید دارای خواصی نظیر چسبندگی خوب، مقاومت به سایش بالا، ضریب اصطکاک کم و پایداری شیمیایی باشد. عموماً اعمال یک تک لایه از پوشش‌های الماس مصنوعی بر سطح ادوات ماشین‌کاری، تمامی نیازهای مورد نظر را برآورده نمی‌کند و گزارش‌هایی وجود دارد که نشان می‌دهد، در ابزارهای برشی پوشش داده شده با یک لایه از الماس مصنوعی، پوشش در حین ماشین‌کاری از سطح جدا شده است [۸۱]. بنابراین طراحی پوشش‌های الماس مصنوعی چندلایه به منظور بهبود عملکرد قطعات، ضروری خواهد بود. مطالعاتی در زمینه بهبود عملکرد پوشش‌های دو لایه و چند لایه الماسی، شامل الماس نانو بلوری (NCD) و الماس میکرو بلوری (MCD)، انجام شده است و نتایج حاکی از بهبود عملکرد قطعات پوشش داده شده می‌باشد [۸۶-۸۲]. در شکل ۱۵ شمایی از پوشش‌های دو لایه الماس

² Guangyu Yan

¹ Scanning Electron Microscope

سامانه‌های پیشرفته و ارزان جهت رسوبدهی این پوشش‌ها، قیمت تمام شده آنها کمتر شده و امید برای استفاده بیشتر از پوشش‌های مذکور افزایش یافته است. تعدادی از کاربردهای این خانواده از پوشش‌ها عبارتست از:

ابزارهای برشی [۹۲].

مدیریت حرارتی ابزارهای الکترونیکی و اپتوالکترونیکی [۹۳-۹۶].

نورشناسی^۱ [۹۷].

ابزارهای الکترونیکی [۱۰۱-۹۸].

حسگرهای الکتروشیمیایی [۱۰۳، ۱۰۲].

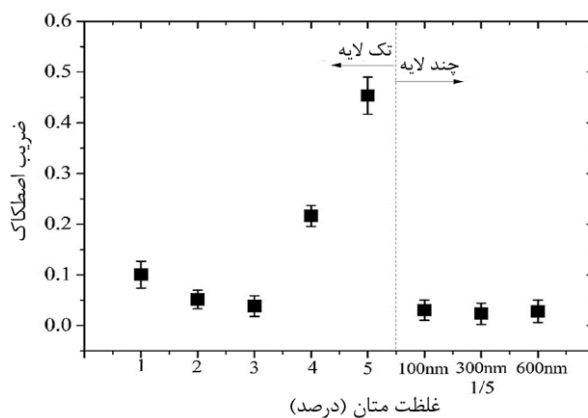
۱۲- جمع بندی

پوشش‌های الماس مصنوعی به جهت مقاومت به سایش بالا و ضریب اصطکاک پایین، جهت کاربردهای مکانیکی مناسب می‌باشند. دستیابی به این خواص، با طراحی مناسب پوشش و لایه میانی پوشش / بستر، امکان پذیر خواهد بود. پوشش‌های الماس مصنوعی به شکل ذاتی، دارای مقاومت به سایش بالایی می‌باشند و سختی و خواص سوده‌شناسی آنها با کاهش اندازه دانه تا مقیاس نانو، بهبود می‌یابد. در فرآیند تهیه پوشش‌های الماس مصنوعی با استفاده از سامانه رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، مقدار متان موجود در محفظه، فشار محفظه و دمای بستر، تعیین کننده اندازه دانه پوشش‌ها می‌باشند و با کنترل مناسب آنها می‌توان از الماس میکرو بلوری (MCD) به الماس نانو بلوری (NCD) دست یافت. در حال حاضر پوشش‌های الماس مصنوعی ضخیمی که لایه آخر آنها شامل الماس نانو بلوری می‌باشد، دارای کاربردهای صنعتی فراوانی هستند و نتایج نشان داده است که اضافه کردن برم، ضریب اصطکاک این پوشش‌ها را کاهش می‌دهد. همچنین، زمانی که از بستر کاربرد تنگستن-کبالت (WC-Co) به عنوان ابزار ماشینکاری استفاده می‌شود، روش‌های اصلاح سطحی نظیر اچ شیمیایی WC و Co به منظور افزایش چسبندگی پوشش الماس به بستر، ضروری می‌باشد.

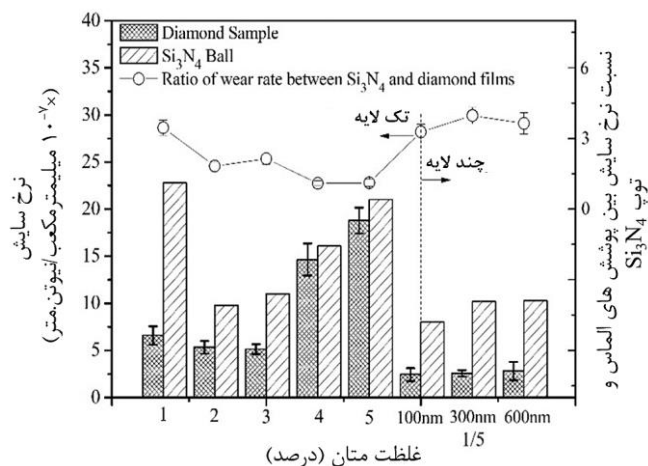
به عنوان جمع‌بندی از مقاله حاضر می‌توان اذعان کرد که پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) چه به شکل میکرو بلوری و چه به شکل نانو بلوری، دارای خواص مکانیکی، سایشی و سوده‌شناسی مناسبی هستند و قادر به عملکرد بالا بر سطح بسترهای سرامیکی می‌باشند. این پوشش‌ها دارای قابلیت‌های بالایی جهت کاربردهای پیشرفته در حوزه‌های صنعتی متنوعی می‌باشند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نمایند.



شکل ۱۶- ضرایب اصطکاک پوشش‌های الماس تک لایه و چند لایه [۸۷].



شکل ۱۷- نرخ سایش پوشش‌های تک لایه و چند لایه الماس [۸۷].

همانطور که در بخش‌های قبل اشاره شد، پوشش‌های الماس میکرو بلوری با بلورینگی بالا، دارای چسبندگی مناسب و سختی و مدول الاستیک بالایی می‌باشند و در مقابل، پوشش‌های الماس نانو بلوری دارای ضریب اصطکاک کمی بوده و پایداری خوبی دارند [۸۸]. با طراحی پوشش‌های الماس مصنوعی چند لایه از کربن میکرو بلوری و نانو بلوری، خصوصیات نظیر چسبندگی، سختی و سایش پوشش‌ها بهبود قابل توجهی خواهد داشت [۸۹]. با این حال، این نکته را باید مد نظر قرار داد که فصل مشترک لایه‌های الماسی به ویژه چسبندگی بالایی بین لایه‌ها، نقشی اساسی در بهبود خواص مکانیکی و مقاومت به سایش قطعه پوشش داده شده در کاربردهای عملی دارد و از این رو باید با استفاده از روش‌های اصلاح سطحی بهبود یابد [۹۱، ۹۰].

۱۱- کاربردهای پوشش‌های الماس مصنوعی تهیه شده به روش رسوبدهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)

پوشش‌های الماس مصنوعی با توجه به خواص ویژه‌ای که دارند می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای داشته باشند. مانع اصلی گسترش استفاده از این پوشش‌ها، قیمت بالای آنها می‌باشد. در حال حاضر با گسترش

¹ Optics

۱. س. خمسه، "پوشش‌های نانوساختار سخت: طراحی، تهیه و کاربردها"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۳، ۵۴-۴۷، ۱۳۹۲.
۲. س. خمسه، ا. علی بخشی، "کاربردهای زیستی پوشش‌های نانوساختار بر پایه کربن"، ۱۰، ۴۰-۲۹، ۱۳۹۹.
3. S. Khamseh, E. Alibakhshi, B. Ramezanzadeh, M. G. Sari. "A tailored pulsed substrate bias voltage deposited (aC: Nb) thin-film coating on GTD-450 stainless steel: Enhancing mechanical and corrosion protection characteristics", Chem Eng. J. 404, 126490, **2021**.
4. M. Schwander, K. Partes. "A review of diamond synthesis by CVD processes". Diamond Relat. Mater. 20, 1287-301, **2011**.
5. S. T. R. Oktay, N. P. Suh, "Wear debris formation and agglomeration". J. Tribol. 114, 379-393, **1992**.
6. V. Aronov, A. F. D'Souza, S. Kalpakjian, I. Shareef. "Experimental Investigation of the Effect of System Rigidity on Wear and Friction-Induced Vibrations", J. Lubr. Technol. 105, 206-211, **1983**.
7. V. Aronov, A. F. D'Souza, S. Kalpakjian, I. Shareef. "Interactions Among Friction, Wear, and System Stiffness—Part 1: Effect of Normal Load and System Stiffness". J. Tribol. 106, 54-58, **1984**.
8. H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Woodward, R. Polini. "Performance and characterisation of CVD diamond coated, sintered diamond and WC-Co cutting tools for dental and micromachining applications", Thin Solid Films. 447-448, 455-461, **2004**.
9. P. Lu, H. Gomez, X. Xiao, M. Lukitsch, D. Durham, A. Sachdev, "Coating thickness and interlayer effects on CVD-diamond film adhesion to cobalt-cemented tungsten carbides", Surf Coat Technol. 215, 272-279, **2013**.
10. R. Polini, F. Bravi, F. Casadei, P. D'Antonio, E. Traversa. "Effect of substrate grain size and surface treatments on the cutting properties of diamond coated Co-cemented tungsten carbide tools". Diamond Relat. Mater. 11, 726-30, **2002**.
11. H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Polini, I. Hassan, M. Amar, "Enhancing nucleation density and adhesion of polycrystalline diamond films deposited by HFCVD using surface treatments on Co cemented tungsten carbide". Diamond Relat. Mater. 13, 610-615, **2004**.
12. F. Qin, J. Hu, Y. K. Chou, R. G. Thompson. "Delamination wear of nano-diamond coated cutting tools in composite machining". Wear. 267, 991-995, **2009**.
13. P. B. Milan, S. Khamseh, P. Zarrintaj, B. Ramezanzadeh, M. Badawi, S. Morisset, "Copper-enriched diamond-like carbon coatings promote regeneration at the bone-implant interface". Heliyon. 6, 3798, **2020**.
14. A. Inspektor, E. Oles, C. Bauer. "Theory and practice in diamond coated metal-cutting tools". Int J Refract Met Hard Mater. 15, 49-56, **1997**.
15. F. H. Sun, Z. M. Zhang, M. Chen, H. Shen. "Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on Co-cemented tungsten carbide tools". Diamond Relat Mater. 12, 708-711, **2003**.
16. F. A. Almeida, M. Amaral, F. J. Oliveira, A. J. S. Fernandes, R. F. Silva. "Nano to micrometric HFCVD diamond adhesion strength to Si₃N₄". Vacuum. 81, 1443-1447, **2007**.
17. A. Krueger. "New Carbon Materials: Biological Applications of Functionalized Nanodiamond Materials". Chem. Eur. J. 14, 1382-1390, **2008**.
18. N. Jiang, K. Sugimoto, K. Eguchi, T. Inaoka, Y. Shintani, H. Makita, "Reducing the grain size for fabrication of nanocrystalline diamond films", J. Cryst. Growth. 222, 591-594, **2001**.
19. O. A. Williams. "Nanocrystalline diamond", Diamond Relat Mater. 20, 621-640, **2011**.
20. J. M. T. Thompson, P. W. May. "Diamond thin films: a 21st-century material", Philos. Trans. R. Soc. 358, 473-95, **2000**.
21. E. M. A. Fuentes-Fernandez, J. J. Alcantar-Peña, G. Lee, A. Boulom, H. Phan, B. Smith, "Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications", Thin Solid Films. 603, 8-62, **2016**.
22. K. L. Choy. "Chemical vapour deposition of coatings". Prog Mater. Sci. 48, 57-170, **2003**.
23. S. K. Sarangi, A. Chattopadhyay, A. K. Chattopadhyay. "Influence of process parameters on growth of diamond crystal on cemented carbide substrates by HFCVD system", Int J Refract Met Hard Mater. 31, 1-13, **2012**.
24. X. Liang, L. Wang, H. Zhu, D. Yang. "Effect of pressure on nanocrystalline diamond films deposition by hot filament CVD technique from CH₄/H₂ gas mixture", Surf. Coat. Technol. 202, 261-267, **2007**.
25. J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanko. "Erratum: Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition". J. Appl. Phys. 39, 5818, **1968**.
26. S. Zhang, N. Ali, "Nanocomposite thin films and coatings : processing, properties and performance", London, Imperial College Press, **2007**.
27. S. Jin, T. D. Moustakas. "Electrical conductivity studies of diamond films prepared by electron cyclotron resonance microwave plasma", Appl. Phys. Lett. 63, 2354-2356, **1993**.
28. D. M. Gruen. "Nanocrystalline Diamond Films". Annu Rev Mater Sci. 29, 211-259, **1999**.
29. K. Najjar, N. Sheikh, M. Shah. "Enhancement in Tribological and Mechanical Properties of Cemented Tungsten Carbide Substrates using CVD-diamond Coatings", Tribol. Ind. 39, **2017**.
30. K. Teii, T. Ikeda, A. Fukutomi, K. Uchino. "Effect of hydrogen plasma exposure on the amount of trans-polyacetylene in nanocrystalline diamond films", J. Vac. Sci. Technol. B. 24, 263-266, **2006**.
31. P. W. May, J. A. Smith, Y. A. Mankelevich. "Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures", Diamond Relat. Mater. 15, 345-352, **2006**.
32. N. Kumar, K. Panda, S. Dash, C. Popov, J. P. Reithmaier, B. K. Panigrahi, "Tribological properties of nanocrystalline diamond films deposited by hot filament chemical vapor deposition", AIP Adv. 2, 032164, **2012**.
33. A. Schneider, D. Steinmueller-Nethl, M. Roy, F. Franek. "Enhanced tribological performances of nanocrystalline diamond film". Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 28, 40-50, **2010**.
34. V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, A. F. V. Peña, N. F. Leite, V. Baranauskas, M. C. Salvadori. "Columnar CVD diamond growth structure on irregular surface substrates", Diamond Relat Mater. 4, 1255-1259, **1995**.
35. I.-D. Jeon, C. J. Park, D.-Y. Kim, N. M. Hwang. "Effect of methane concentration on size of charged clusters in the hot filament diamond CVD process". J. Cryst. Growth. 223, 6-14, **2001**.
36. P. W. May, M. N. R. Ashfold, Y. A. Mankelevich. "Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size". J. Appl. Phys. 101, 053115, **2007**.

37. A. Gicquel, F. o. Silva, K. Hassouni. "Diamond Growth Mechanisms in Various Environments". *J. Electrochem. Soc.* 147, 2218, **2000**.
38. B. Arda Gozen, O. Burak Ozdoganlar. "Wear of ultrananocrystalline diamond AFM tips during mechanical nanomanufacturing by nanomilling", *Wear.* 317, 39-55, **2014**.
39. L. Schäfer, M. Höfer, R. Kröger. "The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition", *Thin Solid Films.* 515, 1017-1024, **2006**.
40. D. W. Comerford, U. F. S. D'Haenens-Johansson, J. A. Smith, M. N. R. Ashfold, Y. A. Mankelevich. "Filament seasoning and its effect on the chemistry prevailing in hot filament activated gas mixtures used in diamond chemical vapour deposition", *Thin Solid Films.* 516, 521-525, **2008**.
41. G. F. Zhang, V. Buck. "Lower filament temperature limit of diamond growth in a hot-filament CVD system", *Surf Coat Technol.* 160, 9-14, **2002**.
42. J. Herlinger. "sp³'s experience using hot filament CVD reactors to grow diamond for an expanding set of applications", *Thin Solid Films.* 501, 65-69, **2006**.
43. Y. Chen, Q. Chen, Z. Lin. "High efficiency deposition of diamond film by hot filament chemical vapor deposition", *J Mater Res.* 11, 2957-2960, **2011**.
44. M. Ikeda, H. Ito, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto. "Effects of H, OH, and CH₃ radicals on diamond film formation in parallel-plate radio frequency plasma reactor". *J. Appl. Phys.* 82, 4055-4061, **1997**.
45. D. S. Knight, W. B. White. "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy". *J. Mater. Res.* 4, 385-393, **2011**.
46. A. Varade, K. N. Reddy, D. Sasen, A. Krishna, M. Chellamalai, P. V. Shashikumar. "Detailed Raman Study of DLC Coating on Si (100) Made by RF-PECVD", *Procedia Engineering*, 97, 1452-1456, **2014**.
47. H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, B. Günther. "The mystery of the 1140 cm⁻¹ Raman line in nanocrystalline diamond films", *Carbon.* 42, 911-917, **2004**.
48. X. Lei, B. Shen, S. Chen, L. Wang, F. Sun. "Tribological behavior between micro- and nano-crystalline diamond films under dry sliding and water lubrication", *Tribol. Int.* 69, 118-27, **2014**.
49. W. Kulisch, C. Popov, S. Boycheva, L. Buforn, G. Favaro, N. Conte. "Mechanical properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma chemical vapour deposition", *Diamond Relat. Mater.* 13, 1997-2002, **2004**.
50. S. J. Bull, A. Matthews. "Diamond for wear and corrosion applications", *Diamond Relat Mater.* 1, 1049-1064, **1992**.
51. M. Wiora, K. Brühne, A. Flöter, P. Gluche, T. M. Willey, S. O. Kucheyev, "Grain size dependent mechanical properties of nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD". *Diamond Relat. Mater.* 18, 927-930, **2009**.
52. Y. Benarioua, J. Lesage, D. Chicot, M. Moisan. "Structure and hardness of diamond films deposited on WC-Co by CVD technique", *Surf Coat Technol.* 227, 70-74, **2013**.
53. R. J. Narayan, W. Wei, C. Jin, M. Andara, A. Agarwal, R. A. Gerhardt, "Microstructural and biological properties of nanocrystalline diamond coatings", *Diamond Relat. Mater.* 15, 1935-1940, **2006**.
54. V. A. Muratov, T. Luangvaranunt, T. E. Fischer. "The tribochemistry of silicon nitride: effects of friction, temperature and sliding velocity", *Tribol Int.* 31, 601-611, **1998**.
55. S. J. Bull, P. R. Chalker, C. Johnston, V. Moore. "The effect of roughness on the friction and wear of diamond thin films". *Surf. Coat. Technol.* 68, 603-610, **1994**.
56. I. S. Forbes, J. I. B. Wilson. "Diamond and hard carbon films for microelectromechanical systems (MEMS)—a nanotribological study". *Thin Solid Films.* 420, 508-514, **2002**.
57. Q. Liang, A. Stanishevsky, Y. K. Vohra. "Tribological properties of undoped and boron-doped nanocrystalline diamond films", *Thin Solid Films.* 517, 800-804, **2008**.
58. J. Wang, J. Zhou, H. Y. Long, Y. N. Xie, X. W. Zhang, H. Luo, "Tribological, anti-corrosive properties and biocompatibility of the micro- and nano-crystalline diamond coated Ti₆Al₄V". *Surf. Coat. Technol.* 258, 1032-1038, **2014**.
59. J. Zhang, X. Wang, B. Shen, F. Sun. "Effect of boron and silicon doping on improving the cutting performance of CVD diamond coated cutting tools in machining CFRP". *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 41, 285-292, **2013**.
60. E. E. Sukuroglu, Y. Totik, E. Arslan, I. Efeoglu. "Analysis of Tribo-corrosion Properties of MAO/DLC Coatings Using a Duplex Process on Ti₆Al₄V Alloys", *J Bio. Tribo. Corros.* 1, 22, **2015**.
61. V. K. Khanna. "Adhesion–delamination phenomena at the surfaces and interfaces in microelectronics and MEMS structures and packaged devices", *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44, 034004, **2010**.
62. L. Wang, J. Liu, T. Tang, N. Xie, F. Sun. "The optimization of the doping level of boron, silicon and nitrogen doped diamond film on Co-cemented tungsten carbide inserts", *Physica B.* 550, 280-293, **2018**.
63. F. Qin, Y. K. Chou, D. Nolen, R. G. Thompson. "Coating thickness effects on diamond coated cutting tools", *Surf. Coat. Technol.* 204, 1056-1060, **2009**.
64. M. Nešládek, K. Vandierendonck, C. Quaeqhaegens, M. Kerkhofs, L. M. Stals. "Adhesion of diamond coatings on cemented carbides", *Thin Solid Films.* 270, 184-188, **1995**.
65. Z. Xu, L. Lev, M. Lukitsch, A. Kumar. "Effects of surface pretreatments on the deposition of adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates", *Diamond Relat Mater.* 16, 461-466, **2007**.
66. W. Tang, Q. Wang, S. Wang, F. Lu. "Adherent diamond coatings on cemented carbide substrates with different cobalt contents", *Diamond Relat Mater.* 10, 1700-1704, **2001**.
67. Y. Saito, T. Isozaki, A. Masuda, K. Fukumoto, M. Chosa, T. Ito, "Adhesion strength of diamond film on cemented carbide insert". *Diamond Relat Mater.* 2, 1391-1395, **1993**.
68. L. C. Nistor, J. Van Landuyt, V. G. Ralchenko, E. D. Obraztsova, A. A. Smolin. "Nanocrystalline diamond films: transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization". *Diamond Relat Mater.* 6, 159-68, **1997**.
69. V. Malcher, A. Mrška, A. Kromka, A. Šatka, J. Janík. "Diamond film coated on WC/Co tools by double bias-assisted hot filament CVD", *Curr Appl Phys.* 2, 201-204, **2002**.
70. M. S. Raghuvver, S. N. Yoganand, K. Jagannadham, R. L. Lemaster, J. Bailey. "Improved CVD diamond coatings on WC-Co tool substrates". *Wear.* 253, 1194-1206, **2002**.
71. S. Kamiya, H. Takahashi, R. Polini, P. D'Antonio, E. Traversa. "Effect of WC-Co substrates pre-treatment and microstructure on the adhesive toughness of CVD diamond". *Diamond Relat Mater.* 10, 786-789, **2001**.
72. K. Ramasubramanian, N. Arunachalam, M. S. Ramachandra Rao. "Investigation on tribological behaviour of boron doped diamond coated cemented tungsten carbide for cutting tool applications", *Surf. Coat. Technol.* 332, 332-340, **2017**.
73. E. J. Oles, A. Inspektor, C. E. Bauer. "The new diamond-coated carbide cutting tools". *Diamond Relat. Mater.* 5, 617-624, **1996**.
74. R. Haubner, W. Kalss. "Diamond deposition on hardmetal substrates – Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28, 475-483, **2010**.

75. R. Polini. "Chemically vapour deposited diamond coatings on cemented tungsten carbides: Substrate pretreatments, adhesion and cutting performance", *Thin Solid Films*. 515, 4-13, **2006**.
76. R. Polini, F. Le Normand, G. Marcheselli, E. Traversa. "Early Stages of Diamond-Film Formation on Cobalt-Cemented Tungsten Carbide". *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 1429-35, **1999**.
77. O. A. Williams, M. Daenen, J. D'Haen, K. Haenen, J. Maes, V. V. Moshchalkov, "Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond", *Diamond Relat Mater.* 15, 654-658, **2006**.
78. J. G. Buijnsters, L. Vázquez, J. J. ter Meulen. "Substrate pretreatment by ultrasonication with diamond powder mixtures for nucleation enhancement in diamond film growth". *Diamond Relat Mater.* 18, 1239-1246, **2009**.
79. A. V. Sumant, P. U. P. A. Gilbert, D. S. Grierson, A. R. Konicek, M. Abrecht, J. E. Butler, "Surface composition, bonding, and morphology in the nucleation and growth of ultra-thin, high quality nanocrystalline diamond films". *Diamond Relat. Mater.* 16, 718-724, **2007**.
80. M. Amaral, D. J. Silva, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, F. J. Oliveira, R. F. Silva. "Surface activation pre-treatments for NCD films grown by HFCVD". *Vacuum*. 83, 1228-1232, **2009**.
81. H. Gomez, D. Durham, X. Xiao, M. Lukitsch, P. Lu, K. Chou, "Adhesion analysis and dry machining performance of CVD diamond coatings deposited on surface modified WC-Co turning inserts", *J. Mater. Process. Technol.* 212, 523-533, **2012**.
82. F. X. Lu, W. Z. Tang, Y. M. Tong, J. Q. Miao, L. F. He, C. M. Li, "Novel pretreatment of hard metal substrate for better performance of diamond coated cutting tools". *Diamond Relat. Mater.* 15, 2039-2045, **2006**.
83. M. J. Papo, S. A. Catledge, Y. K. Vohra, C. Machado. "Mechanical wear behavior of nanocrystalline and multilayer diamond coatings on temporomandibular joint implants". *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 15, 773-777, **2004**.
84. M. Vojs, M. Veselý, R. Redhammer, J. Janík, M. Kadlečiková, T. Daniš, "Double bias HF CVD multilayer diamond films on WC-Co cutting tools", *Diamond Relat. Mater.* 14, 613-6, **2005**.
85. B. Shen, F. Sun. "Deposition and friction properties of ultra-smooth composite diamond films on Co-cemented tungsten carbide substrates", *Diamond Relat. Mater.* 18, 238-243, **2009**.
86. Y. P. Ma, G. F. Yuan, M. Chen. "Fabrication and cutting performance of ultrafine grain composite diamond coated drills", *Adv. Mater Res.* 188, 387-391, **2011**.
87. G. Yan, Y. Wu, D. Cristea, L. Liu, M. Terean, Y. Wang, "Mechanical properties and wear behavior of multi-layer diamond films deposited by hot-filament chemical vapor deposition". *Appl. Surf. Sci.* 494, 401-411, **2019**.
88. R. R. Chromik, A. L. Winfrey, J. Lüning, R. J. Nemanich, K. J. Wahl. "Run-in behavior of nanocrystalline diamond coatings studied by in situ tribometry". *Wear*. 265, 477-489, **2008**.
89. R. H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, N. Krishna. "Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures". *Eng. Fract. Mech.* 61, 141-162, **1998**.
90. L. Booth, S. A. Catledge, D. Nolen, R. G. Thompson, Y. K. Vohra. "Synthesis and Characterization of Multilayered Diamond Coatings for Biomedical Implants". *Mater.* 4, 857-868, **2011**.
91. F. A. Almeida, E. Salgueiredo, F. J. Oliveira, R. F. Silva, D. L. Baptista, S. B. Peripolli, "Interfaces in Nano-/Microcrystalline Multigrade CVD Diamond Coatings", *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5, 11725-11729, **2013**.
92. Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman, *Applications of Diamond Films and Related Materials: Proceedings of the First International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials-ADC'91*, Auburn, Alabama, USA, August 17-22, 1991: Elsevier; **2017**.
93. S. Dai, J. Li, N. Lu. "Research progress of diamond/copper composites with high thermal conductivity". *Diamond Relat Mater.* 108, 107993, **2020**.
94. E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher, P. Koidl. "Thermal conductivity of CVD diamond films: high-precision, temperature-resolved measurements". *Diamond Relat. Mater.* 5, 688-92, **1996**.
95. H. Sternschulte, J. Horseling, T. Albrecht, K. Thonke, R. Sauer. "Characterization of doped and undoped CVD-diamond films by cathodoluminescence". *Diamond Relat Mater.* 5, 585-8, **1996**.
96. S. V. Hainsworth, N. J. Uhure. "Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications". *Int. Mater Rev.* 52, 153-174, **2007**.
97. R. S. Balmer, J. R. Brandon, S. L. Clewes, H. K. Dhillon, J. M. Dodson, I. Friel, "Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications". *J. Phys: Condens. Matter.* 21, 364221, **2009**.
98. D. Varshney, C. V. Rao, M. J. F. Guinel, Y. Ishikawa, B. R. Weiner, G. Morell. "Free standing graphene-diamond hybrid films and their electron emission properties". *J. Appl. Phys.* 110, 044324, **2011**.
99. S. Fujii. "High-frequency surface acoustic wave filter based on diamond thin film", *physica. Status. Solidi.* 208, 1072-1077, **2011**.
100. G. Zhang, S. D. Janssens, J. Vanacken, M. Timmermans, J. Vacík, G. W. Ataklti, "Role of grain size in superconducting boron-doped nanocrystalline diamond thin films grown by CVD", *Phys. Rev. B.* 84, 214517, **2011**.
101. S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, "Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films", *Diamond Relat. Mater.* 7, 540-544, **1998**.
102. Y. Show, M. A. Witek, P. Sonthalia, G. M. Swain. "Characterization and Electrochemical Responsiveness of Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin-Film Electrodes", *Chem Mater.* 15, 879-888, **2003**.
103. Y. x. Cui, J. g. Zhang, F. h. Sun, Z. m. Zhang, "Si-doped diamond films prepared by chemical vapour deposition", *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* 23, 2962-2970, **2013**.