



PRACE INSTYTUTU MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH I BIOMEDYCZNYCH

Charakterystyka wielowarstwowych powłok nanostrukturalnych na przykładzie TiAlSiN oraz DLC

A. Adamiec^a, A. Pawłowska^a, K. Lukaszkoicz^b

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: ola.adamiec92@gmail.com, agata285@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: krzysztof.lukaszkoicz@polsl.pl

Streszczenie: Praca obejmuje charakterystykę wielowarstwowych nanostrukturalnych powłok na przykładzie TiAlSiN oraz DLC. W pracy dokonano przeglądu piśmiennictwa w zakresie struktury i własności omawianych powłok. Przedstawiono również najczęściej stosowane metody ich wytwarzania z fazy gazowej. Powłoki TiAlSiN mogą być stosowane jako twarde warstwy przeciwzużyciowe na narzędzia skrawające przyczyniając się do wzrostu trwałości ostrzy. Z kolei powłoki DLC (*Diamond like Carbon*) mają wiele zastosowań wynikających między innymi z ich unikalnych własności trybologicznych, w związku z którymi mogą być stosowane jako warstwy ochronne na elementy maszyn i narzędzi.

Abstract: The paper presents the characteristic of nanostructural multilayers coatings on the example of TiAlSiN and DLC. This paper is a review of the literature ranged from structure and properties of this kind of coatings. It also presents commonly produced methods of vapour deposition. TiAlSiN layers can be used as a hard, wear resistance layers for cutting tools, which caused the increase the durability of cutting edge. The DLC coatings (*Diamond like Carbon*) also have a lot of applications including those which stemming from their tribological properties. Those coating could be used as protective layers for covering machine components and tools.

Słowa kluczowe: powłoki DLC, powłoki TiAlSiN, PVD, struktura i własności powłok nanostrukturalnych

1. WSTĘP

Poprawa własności użytkowych produktów wiąże się z kształtowaniem struktury i własności warstw powierzchniowych materiałów inżynierskich. Za stosowaniem warstw powierzchniowych przemawiają także względy ekonomiczne. Powłoki zapewniają wysokie

własności użytkowe pokrytych nimi elementów, podczas gdy rdzeń materiału może być wykonany ze stosunkowo taniego tworzywa, od którego nie są wymagane wysokie własności. Technologia warstw powierzchniowych zapewnia więc wymagane własności użytkowe produktów oraz ich elementów przy niższych kosztach wytwarzania [1, 2].

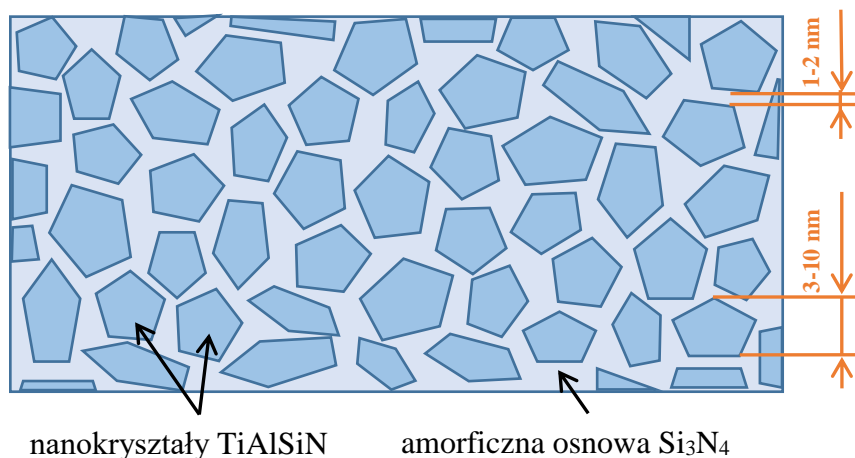
Cienkie warstwy i powłoki są stosowane w celu poprawy wybranych własności powierzchni materiałów inżynierskich, takich jak odporność na korozję, odporność na zużycie, twardość czy nadanieżądanego koloru. Wytwarzanie powłok stanowi obecnie jeden z ważniejszych kierunków rozwoju inżynierii powierzchni. Nanoszenie powłok wielowarstwowych metodami PVD (Physical Vapour Deposition) umożliwia nadawanie zupełnie nowych własności obecnie znanym materiałom [3, 4].

Nanokrystaliczne powłoki kompozytowe otrzymywane metodami PVD posiadają szereg unikalnych własności chemicznych i fizycznych w porównaniu do konwencjonalnych powłok. Wysokie własności mechaniczne nanostrukturalnych powłok wynikają z wielkości ziarna wynoszącego w przybliżeniu 10 nm [3-6].

WŁASNOŚCI I STRUKTURA POWŁOK TiAlSiN ORAZ DLC

Zastosowanie twardych powłok typu TiN, powszechnie wykorzystywanych na narzędzia do obróbki metali, posiada pewne ograniczenia związane z utlenianiem się TiN w temperaturze powyżej 500°C. W celu poprawy odporności na utlenianie stosowany jest dodatek aluminium. Takie powłoki przeciwzużyciowe posiadają podwyższoną twardość oraz temperaturę utleniania do 800°C. Wprowadzenie krzemu do powłok TiAlN znacząco podwyższa twardość oraz zapewnia lepszą odporność na utlenianie w podwyższonej temperaturze (do 1100°C) [7-9].

Nanokompozytowe powłoki TiAlSiN składają się z nanokrystalicznych ziaren o wymiarach 3-10 nm, umieszczonych w amorficznej osnowie Si₃N₄ (rys. 1). Wprowadzenie dodatku krzemu powoduje rozdrobnienie krystalicznych ziaren TiAlSiN oraz równomierne ich rozmieszczenie w osnowie amorficznej. Wraz ze wzrostem zawartości krzemu krystality stają się drobniejsze. Udział krzemu powoduje rozdrobnienie mikrostruktury kolumnowej warstw i powstanie mikrostruktury izotropowej. Mniejszy rozmiar ziaren powoduje wzrost twardości powłoki zgodnie z zależnością Halla-Petcha [3, 5].



nanokrystalitały TiAlSiN amorficzna osnowa Si₃N₄

Rys. 1. Model powłoki nanokompozytowej TiAlSiN [3]

Fig. 1. The model of nanocomposite coating TiAlSiN [3]

Model powłoki nanokompozytowej składającej się z dwóch faz: fazy nanokrystalicznej oraz osnowy, którą może stanowić albo faza nanokrystaliczna albo amorficzna, zaproponował S. Veprek [10]. Zakłada on, że nanokrystaliczne ziarna o wielkości 3-10 nm oddzielone są fazą amorficzną grubości 1-2 nm. Takie rozmieszczenie nanometrycznych ziaren ogranicza propagację dyslokacji oraz mikropęknięć. Jednocześnie duży udział granic ziaren w materiale ułatwia poślizg po granicach ziaren, powodując wzrost plastyczności powłoki nanokompozytowej [3, 10].

Powłoki TiAlSiN zwiększają odporność na zużycie narzędzi skrawających, zapewniając dłuższy czas eksploatacji narzędzi, umożliwiają obróbkę twardych materiałów z większymi prędkościami skrawania oraz przyczyniają się do zwiększenia wydajności procesu obróbki. Nanoszenie cienkich warstw typu TiAlSiN na powierzchnię płytek wielostrzowych z ceramiki azotkowej Si_3N_4 zapobiega intensyfikacji zużycia chemicznego, występującego podczas obróbki stopów bogatych w żelazo, przyczyniając się do kilkakrotnego zwiększenia trwałości ostrza w porównaniu do narzędzi bez powłoki [3, 5, 6, 11].

Schemat ułożenia warstw wchodzących w skład nanostrukturalnej wielowarstwowej powłoki TiAlSiN przedstawiono na rys. 2. Materiałem podłoża mogą być zarówno stale szybko tnące, węgliki spiekane, jak i ceramika narzędziowa, w tym ceramika azotkowa Si_3N_4 , ceramika tlenkowa Al_2O_3 , a także ceramika tlenkowa Al_2O_3 wzmocniana wiskerami $\text{SiC}_{(w)}$. W celu zapewnienia odpowiedniej adhezji do podłoża, jako pierwsza nakładana jest warstwa adhezyjna Ti. Następnie jest osadzana warstwa gradientowa TiN, stanowiąca płynne przejście do kolejnych, naprzemiennie ułożonych warstw TiAlSiN o zmiennym składzie chemicznym i odmiennych właściwościach. Zastosowanie układów wielowarstwowych zapewnia zwiększenie odporności na pękanie takiej powłoki w porównaniu do powłoki jednowarstwowej. W celu zapewnienia wymaganych właściwości użytkowych powłoki konieczna jest silna adhezja warstw do materiału podłoża oraz poszczególnych międzywarstw do siebie [5-7, 12, 13].



Rys. 2. Podstawowy schemat ułożenia warstw powłoki TiAlSiN [5]

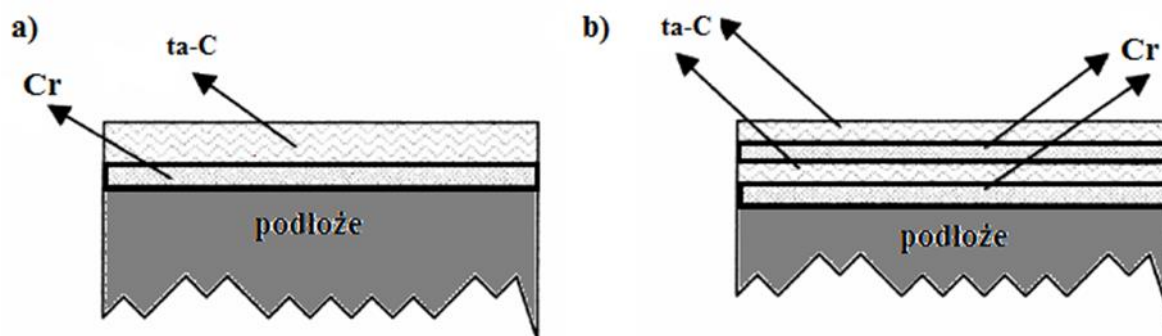
Fig. 2. Basic diagram of the layers orientation in TiAlSiN coatings [5]

W zależności od warunków procesu nanoszenia i typu otrzymanej powłoki twardość powłok TiAlSiN wynosi od 23 GPa do 48 GPa. Własność ta jest bardzo istotna zwłaszcza w ekstremalnie ciężkich warunkach przemysłowych, takich jak duże szybkości skrawania oraz obróbka na sucho lub z minimalnym smarowaniem. W celu minimalizacji zużycia, oprócz wysokiej twardości, w wielu przypadkach ważne jest uzyskanie powłoki o odpowiedniej sprężystości i tolerancji na odkształcenie. Dopiero osiągnięcie możliwie wysokiej wartości

twierdności przy najniższej wartości modułu sprężystości Younga pozwala na uzyskanie powłoki idealnej do zastosowań trybologicznych [3, 5, 12, 14].

Materiały węglowe stają się bardzo popularne czego przykładem są powłoki DLC (*Diamond like Carbon*). Te diamentopodobne powłoki, których bazą jest węgiel amorficzny określane są mianem niskotarciowych. Określenie DLC obejmuje szeroki zakres materiałów, odnosi się jednak przede wszystkim do powłok na bazie węgla, w których występuje przewaga shybrydyzowanych wiązań tetragonalnych. Powłoki tego typu dzięki niepowtarzalnym własnościom użytkowych stają się bezkonkurencyjne [15, 16]. Analiza tych powłok wskazuje na ich wysoką odporność na zużycie, jednorodną bardzo wytrzymałą odporną na pękanie strukturę, charakteryzuje je również niska chropowatość oraz wysoka twardość [17].

Warto skoncentrować się na wielowarstwowych powłokach DLC, które nanoszone są głównie za pomocą magnetronowego rozpylania reaktywnego. Wiąże się z nimi nadzieje na uzyskanie jeszcze lepszych własności trybologicznych i mechanicznych. Przewaga powłok wielowarstwowych w stosunku do jednowarstwowych nie polega na zwiększeniu ich grubości. Grubość powłok wielowarstwowych w stosunku do jednowarstwowych jest średnio większa o 0,5 μm . Pomiędzy poszczególnymi warstwami materiału powłokowego stosuje się międzywarstwy np. Cr (rys. 3). Ważne jest to, że wielowarstwowa powłoka, złożona z wielu bardzo cienkich warstw może redukować naprężenia wewnętrzne [18, 19].



Rys. 3. Struktura powłoki jednowarstwowej (a) oraz dwuwarstwowej (b) [20]

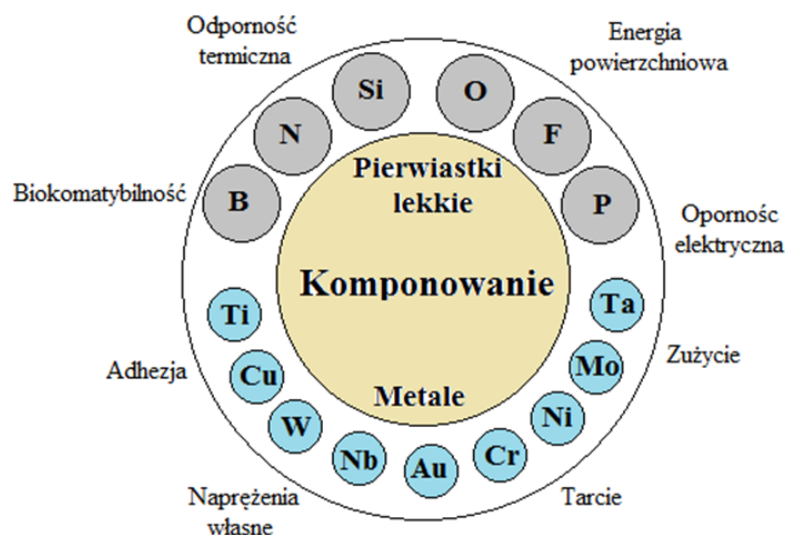
Fig. 3. The structure of monolayer (a) and double-layer coating (b) [20]

W przypadku materiałów o strukturze krystalicznej atomy ułożone są względem siebie w sposób regularny w okresowo powtarzających się odstępach. Natomiast stan amorficzny (bezpostaciowy) określany jest jako brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Same powłoki DLC mimo domieszek w postaci odmian alotropowych węgla charakteryzujących się strukturą krystaliczną, dalej mają postać amorficzną [15, 21].

Ilość warstw powłoki DLC ma znaczący wpływ na jej własności mechaniczne i trybologiczne. Naprężenia wewnętrzne w powłokach wielowarstwowych wynoszą 0,8 – 1 GPa, czyli są niższe niż w przypadku powłok jednowarstwowych. Zdecydowanie niższy poziom tych naprężeń daje możliwość tworzenia powłok o większej grubości, bez ryzyka związanego ze zmniejszeniem przyczepności do podłoża [18, 22]. Podobnie jest również w przypadku innych własności takich jak współczynnik tarcia, który wynosi od 0,067 do 0,12. W przypadku powłok jednowarstwowych wynosi od 0,007 do 0,4 – 1,00 w zależności od warunków otoczenia. Wielowarstwowe powłoki DLC przejmują najlepsze cechy od tworzących je warstw, przykładem może być również niski wskaźnik zużycia wynoszący od $4 \cdot 10^{-9} \text{mm}^3/\text{Nm}$ do $60 \cdot 10^{-9} \text{mm}^3/\text{Nm}$ [18, 22].

W zależności od podłoża na które są nanoszone oraz grubości powłoki DLC mają różny kolor. Nałożone na narzędzia ze stali konstrukcyjnych mają jasno lub ciemniejszy kolor i charakteryzują je połysk [23]. Przy większej grubości może to być kolor czarny. Wpływ na kolor powłoki DLC na danym podłożu mają zanieczyszczenia, niedoskonałości strukturalne oraz międzywęzłowe jony nazywane centrami kolorów. Te centra mogą „uwięzić” miejscowo zlokalizowane elektrony, tworząc rodzaj „dziury” w strukturze i sprawić, że powstaną przezroczyste kryształy. W ten sposób tworzą się przezroczyste cienkie powłoki zdolne do prezentowania różnych kolorów (odcieni szarości). Do tej pory jednak nie przeprowadzono żadnych badań mających na celu wyjaśnienie dokładnego źródła kolorów powłok DLC [24].

Domieszkowanie powłok diamentopodobnych atomami pierwiastków metalicznych (rys. 4) wpływa na zmiany własności mechanicznych, chemicznych oraz trybologicznych. W zależności od własności danego pierwiastka. Wprowadzenie do powłoki niedużej ilości pierwiastków widocznych na schemacie nie powoduje zmiany jej amorficznego charakteru [25].



Rys. 4. Wpływ domieszkowanych pierwiastków na własności powłok DLC [24]

Fig. 4. The impact of the doped elements on the DLC coatings' properties [24]

Dodatek azotu, tlenu oraz krzemu może powodować obniżenie naprężeń wewnętrznych [26]. Niepożądanym skutkiem dodatku tych pierwiastków może być obniżenie twardości. Dodatek krzemu powoduje jedynie zwiększenie trwałości i stabilności w podwyższonej temperaturze. Z kolei dodatki metali oraz węglików metali gwarantują uzyskanie powłoki o wysokiej adhezji, niskim współczynniku tarcia, wysokiej twardości i obniżonym zużyciu. To jakie własności otrzymamy zależy od kombinacji oraz ilości domieszkowanych pierwiastków [25].

SPOSOBY OSADZANIA POWŁOK TiAlSiN ORAZ DLC

Metoda PVD to proces fizycznego osadzania z fazy gazowej. Wszystkie odmiany tej metody łączy wykorzystywanie procesów fizycznych oraz przeprowadzanie osadzania przy obniżonym ciśnieniu wynoszącym $10 - 10^{-5}$ Pa. Temperatura w której przeprowadzany jest proces jest

znacznie niższa od tej stosowanej w procesie CVD i mieści się w zakresie od 200 – 500 °C. Umożliwia to nakładanie powłok np. po zahartowaniu, ponieważ tak niska temperatura nie spowoduje zmian w strukturze materiału. Połączenie powłoki i podłoża ma charakter adhezyjny [5].

Bardzo często powłoki otrzymywane metodą PVD powstają ze strumienia zjonizowanej plazmy. Metody te określa się jako PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition), czyli metody PVD wspomagane plazmą. Wykorzystanie plazmy umożliwia sterowanie w szerokim zakresie energią substratów powstającej powłoki. Plazma aktywuje reakcje chemiczne zachodzące pomiędzy parami metalu a parami gazu reaktywnego. Ma wpływ na kinetykę wzrostu powłoki, kształtuje mikrostrukturę i własności osadzanego materiału [21].

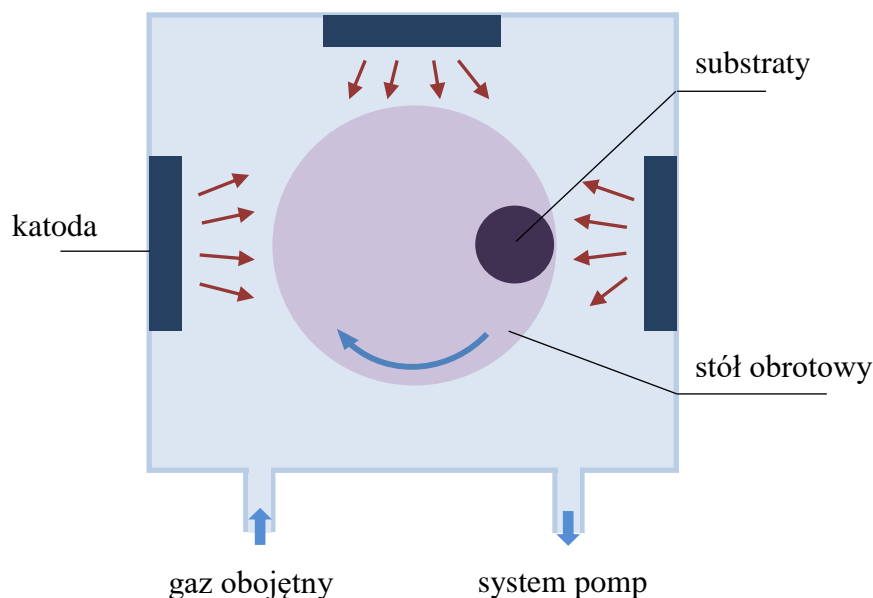
Na proces formowania nanostrukturalnego ziarna silny wpływ mają warunki nanoszenia powłoki. Nanostrukturalne powłoki TiAlSiN oraz powłoki DLC wolne od wodoru najczęściej są otrzymywane metodą katodowego odparowania łukiem elektrycznym – CAD (rys. 5), a także zmodyfikowaną metodą CAD z bocznymi obracającymi się katodami (LARC – Lateral Arc Rotating Cathodes). Obracające się cylindryczne katody pozwalają na uzyskiwanie nanowarstwowych i nanokrystalicznych powłok. Ruch planetarny zapewnia równomierne pokrycie warstwą osadzaną na całej powierzchni materiału pokrywanego. W metodzie tej źródłem par oraz substratu jest katoda wykonana z odparowywanego materiału powłokowego. Układ napylający składa się przeważnie z kilku katod (od 1 do 12). Na powierzchni każdej z nich dochodzi do silnoprądowych wyładowań łukowych (gęstość prądu $10^6 - 10^8 \text{ A/cm}^2$) [27, 28]. Każda katoda poddawana intensywnej ablacji jest chłodzona wodą. Do otrzymania powłoki TiAlSiN stosowane są katody Ti oraz Al+Si. Otrzymana struktura zależy od parametrów procesu nanoszenia powłoki, takich jak temperatura podłoża, napięcie przyspieszające, wartość prądu na katodach, atmosfera robocza oraz ciśnienie w komorze [2, 4, 5, 29]. Modyfikacją tej techniki jest impulsowe katodowe odparowanie łukowe. Jest to połączenie metody stałoprądowej oraz pulsacyjnej. Nanoszenie powłoki odbywa się w atmosferze argonu poprzez nałożenie na stałoprądowe podłoże wyładowania impulsowego. Powoduje to wiele korzyści np. osiągnięcie około 100% stopnia jonizacji. Podczas, gdy jonizacja strumienia plazmy w klasycznej metodzie CAD waha się od 30% – 100%. Umożliwia to nanoszenie powłok ze znacznie większą szybkością [28, 30].

Własności, rodzaj i skład chemiczny warstw DLC są modyfikowane w szerokim zakresie przez dobór odpowiedniej metody i parametrów jej nanoszenia. Dobór tych parametrów decyduje o ilości form krystalicznych w stosunku do węgla w każdej powłoce.

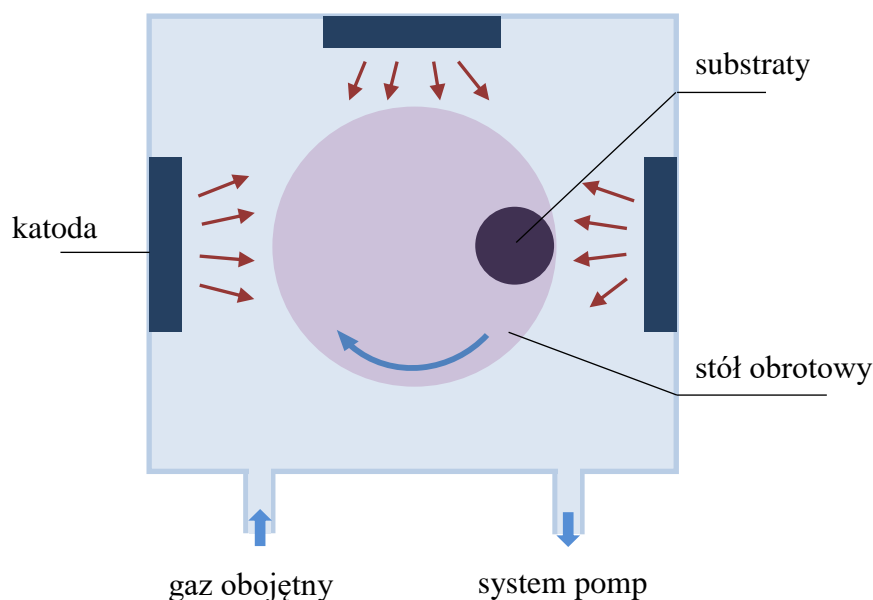
Kolejnym sposobem syntezy powłok nanostrukturalnych na bazie węgla jest osadzanie wspomagane wiązką jonów (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) – polega na reaktywnym rozpylaniu jonowym materiału przez wiązkę niskoenergetycznych jonów. Wybite z powierzchni tarczy atomy reagują z jonami wiązki powodując osadzanie się powłoki na powierzchni podłoża. Możliwe są modyfikacje tej metody polegające na wprowadzeniu gazu reaktywnego czy zastosowaniu dwóch źródeł jonów [2, 27].

Metoda ablacji laserowej to sposób impulsowego osadzania cienkich powłok DLC z dużą szybkością. Umożliwia depozycję warstw a – C o różnym udziale wiązań typu sp^2 i sp^3 , wykorzystując laserową ablację tarczy grafitowej. Aby zwiększyć zawartość wiązań sp^3 należy przeprowadzić osadzanie przy jak najniższej możliwej temperaturze podłoża. Metoda ta determinuje własności użytkowe nanoszonych powłok poprzez zmiany termodynamicznych parametrów procesu [27, 31, 32]. Mikrostruktura osadzonej w ten sposób warstwy zależy od gęstości mocy, a także długości fali wiązki lasera. Proces PLD rozpoczyna się od zogniskowania wiązki lasera na powierzchni tarczy, która znajduje się w komorze próżniowej.

W ten sposób dochodzi do częściowego odparowania materiału tarczy, powstania par jonizacji i plazmy. Następnie w wyniku powstania fali uderzeniowej z plazmy, dochodzi do jej ekspansji, następnie rekondensacji i formowania danej powłoki przez tworzenie warstw na podłożu [27, 31, 32].



Rys. 5. Schemat urządzenia CAD z trzema katodami [2]
 Fig. 5. The diagram of the CAD machine with three cathodes [2]



Rys. 5. Schemat urządzenia CAD z trzema katodami [2]
 Fig. 5. The diagram of the CAD machine with three cathodes [2]

ZASTOSOWANIE POWŁOK TYPU DLC i TiAlSiN

Powłoki DLC stosowane są w wielu gałęziach przemysłu. Najczęściej nanosi się na [17, 33]:

- przekładnie zębate,
- prowadnice toczne i suwliwe,
- narzędzia do obróbki drewna,
- narzędzia skrawające, tnące,
- narzędzia do ciągnięcia, tłoczenia i kształtowania materiałów,
- łożyska (rys. 6), elementy silników,
- czopy wałów,
- frezy (rys. 7).



Rys. 6. Koszyk do łożysk tocznych z powłoką DLC [34]

Fig. 6. The basket of roller bearings coated by DLC layer [34]



Rys. 7. Frez trzpieniowy pokryty powłoką DLC [35]

Fig. 7. The cutter coated with DLC layer [35]

Najważniejsze i najpopularniejsze jest ich zastosowanie w medycynie, gdzie powłoki DLC służą do utrzymania w jak najlepszej kondycji narzędzi chirurgicznych, jak również do pokrywania bardzo mocno eksploatowanych endoprotez [22, 23].

Coraz częściej powłoki DLC są stosowane w innowacyjnych projektach, w których nie były dotąd powszechnie stosowane. Powłoki DLC mogą mieć wiele zastosowań w elektronice. Wynika to z szeregu istotnych w tym przypadku własności takich jak: dobre przewodnictwo ciepłe i niska energia aktywacji wynosząca 0,035eV [17, 33]. Obecnie trwają badania mające na celu ustalenie czy warstwy diamentopodobne mogą stanowić zamiennik dla materiałów stosowanych w elektronice do tej pory np. stali węglowych czy miedzi [36].

Elektrochemiczne zastosowania powłok DLC bazują głównie na ich odporności korozyjnej w środowiskach agresywnych jak i w wysokich temperaturach. Ma to znaczenie w przypadku nanoszenia powłok na przewodzące elektrody, które często wykorzystuje się do pracy w takich warunkach [33].

Optyka to dziedzina w której powłoki DLC nie są jeszcze powszechnie stosowane, ale ich własności takie jak m.in. przezroczystość optyczna na wysokim poziomie dają szerokie pole manewru. Obecnie stosuje się je jako warstwy zabezpieczające powierzchnie soczewek oraz, w przypadku optyki pracującej w podczerwieni, na okna germanowe [33, 36].

Powłoki TiAlSiN spełniają wymagania stawiane wysokowydajnym materiałom narzędziowym, co pozwala na ich szerokie zastosowanie w praktyce przemysłowej. Powłoki TiAlSiN posiadają wysokie własności mechaniczne, takie jak bardzo wysoka twardość, odporność na utlenianie w podwyższonych temperaturach, odporność korozyjna oraz wysoka odporność na zużycie, dzięki czemu są stosowane na narzędzia do obróbki metali, a w szczególności na narzędzia skrawające. Poprzez zastosowanie twardych pokryć przeciwozużyciowych możliwy jest wzrost trwałości narzędzi, obróbka z większymi szybkościami skrawania oraz eliminacja cieczy obróbkowych, co zapewnia lepszą wydajność procesu oraz obniżenie kosztów obróbki skrawaniem [3, 5, 6].

PODSUMOWANIE

W celu sprostania ciągle wzrastającym wymaganiom dla materiałów narzędziowych, trwają poszukiwania powłok o specjalnym układzie warstw, które przez dobór składu chemicznego, grubości oraz metody nanoszenia, będą spełniały oczekiwane własności w całym ich przekroju. Powłoki wielowarstwowe, cechujące się lepszymi własnościami użytkowymi w porównaniu z powszechnie stosowanymi powłokami jednowarstwowymi, coraz częściej znajdują praktyczne zastosowanie w przemyśle.

Zarówno powłoki TiAlSiN jak i powłoki DLC wykazują wyjątkowe własności oraz spełniają ściśle określone wymagania dla wielu zastosowań.

Stosowanie powłok DLC jest kosztowne, ale dzięki swoim własnościom stanowią one konkurencję dla tradycyjnych powłok. Powodują zwiększenie trwałości i niezawodności pokrywanych elementów, do których przyczynił się rozwój technologii ich nanoszenia. Dzięki temu obecnie otrzymuje się warstwy DLC o coraz lepszej jakości i adhezji nawet w przypadku elementów o skomplikowanych kształtach.

LITERATURA

1. Dobrzański L. A., Kształtowanie struktury i własności powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych, International OCSCO World Press, Gliwice, 2009.
2. Dobrzański L. A., Dobrzańska-Danikiewicz A. D., Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich, Open Access Library 5 (2011) 1-480.

3. Lukaszewicz K., Review of Nanocomposite Thin Films and Coatings Deposited by PVD and CVD Technology, In: *Nanomaterials*, Mohammed, Mozibur, Rahman (Ed.), 145-162, Intech, Rijeka, Croatia, 2011.
4. Lukaszewicz K., *Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania* 52 (2011) 31-33.
5. Chitanov V., Cholakova T., Kolaklieva L., Kakanakov R., Bahchedjiev Ch., Petkov N., *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 48 (2013) 567-570.
6. Dobrzański L. A., Pakuła D., Gołombek K., Mięka J., 11st Int. Sc. Conf. Achievements in Mechanical and Materials Engineering, AMME'2002, Gliwice-Zakopane, 2002, 131-135.
7. Durand-Drouhina O., Santanaa A., Karimia A., Derflinger V., Schütze A., *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003) 260-266.
8. Tanaka Y., Ichimiya N., Onishi Y., Yamada Y., *Surface and Coatings Technology* 146-147 (2001) 215-221.
9. Xie Z., Wang L., Wang X., Huang L., Lu Y., Yan J., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21 (2011) 476-482.
10. Veprek S., Reiprich S., *Thin Solid Films* 268 (1995) 64-71.
11. Veprek S., Veprek-Heijman M. J. G., *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 5063-5073.
12. Czechowski K., Wrońska I., *Mechanik* 84 (2011) 964-967.
13. Dobrzański L. A., Mięka J., 12st Int. Sc. Conf. Achievements in Mechanical and Materials Engineering, AMME'2003, Gliwice-Zakopane, 2003, 245-248.
14. Lukaszewicz K., Mięka J., Gołombek K., Dobrzański L. A., Szewczenko J., Pancielejko M., *Inżynieria Materiałowa* 29 (2008) 732-737.
15. Cademartiri L., Ozin A.G., Klonkowski A.M., *Nanochemia*, wyd. PWN, Warszawa 2011.
16. Madej M., Ozimina D., *Tribologia: tarcie, zużycie, smarowanie*, 3 (2012) 95-102.
17. Dobrzański L. A., Dobrzańska – Danikiewicz A.D., *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, wyd. OSCO, R5 (2011).
18. Czyżniewski A., *Inżynieria Materiałowa*, R24/6 (2003) 435-438.
19. Czyżniewski A., Gulbiński W., Panacielejko M., Radnóczy G., Szerencsi M., *Inżynieria Materiałowa*, R30/6 (2009) 529-532.
20. Hakovirta M., *Diamond and related materials*, 8 (1999) 1225-1228.
21. Dobrzański L.A., *Metaloznawstwo opisowe*, wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
22. Gupta P., *Synthesis, structure and properties of nanolayered DLC/DLC films*, PhD thesis, B.E. Panjab University, Panjab 2000.
23. Gołaska – Biel M., *Prace instytutu odlewnictwa*, 2 (2008) 5-18.
24. Li Q., Wang F., Zhang L., *Science China : Physics, Mechanics & Astronomy*, R56/3 (2013) 545-550.
25. Ozimina D., Madej M., *Tribologia*, R3 (2009) 105-113.
26. Lukaszewicz K., *Kształtowanie struktury i własności powłok hybrydowych na rewersyjnie skręcanych matrycach do wyciskania*, R10/16, wyd. OSCO, Gliwice 2012.
27. Burakowski T., Wierzchoń T., *Inżynieria powierzchni metali*, wyd. Naukowo - Techniczne, Warszawa 1995.
28. Kula P., *Inżynieria warstwy wierzchniej*, wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000.
29. Gołombek K., *Struktura i własności formowanych wtryskowo materiałów narzędziowych z powłokami nanokrystalicznymi*, Open Access Library, Volume 1 (2013) 1-136.
30. Gilewicz A., Warcholiński B., *Inżynieria Materiałowa*, R31/1 (2010) 50-53.
31. Mróz W., Burdyński S., Jelinek M., Kocurek T., Major B., Prokopiuk A., Sakai T., Sobecki R.J., Suda Y., Woźniak M., Wierzchoń T., *Inżynieria Materiałowa*, R27/1 (2006) 4-9.

32. Suchanek K., Jaworski J., Rajchel B., Ablacja laserowa tarczy grafitowej z użyciem lasera Nd:YAG o długości fali 1064 nm, Raport Nr 2018/AP.
33. Sieniawski J., Richert M., Poręba M., Zawadzka P., Rudy i Metale Nieżelazna, R58/7 (2013) 370-373.
34. http://w.almanachprodukcji.pl/produkty/opis/0/2056/11/koszyki_do_lozysk_tocznych_z_powl_oka_dlc
35. http://www.italcolor.pl/media_o_nas/GPD_4_2014-51. Części maszyn i narzędzia pokryte DLC pdf
36. Staryga E., Prace ITME, 49 (1997) 108-111.