

دکتر سارا خمسه، نویسنده اول
مقاله، عضو هیئت علمی
پژوهشگاه رنگ*

khamseh-sa@jicrc.ac.ir



تأثیرات اضافه شدن عنصر سوم بر ریز ساختار و سختی پوشش‌های سرامیکی نانوساختار نیتریدی

*سارا خمسه

گروه پژوهشی نانومواد و نانوفناوری، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

چکیده: پوشش‌های سرامیکی نیتریدی، به طور گستردگی به عنوان پوشش‌هایی سخت با مقاومت سایشی بالا بر سطح قطعات متنوعی نظیر ابزارهای برشی و شکل‌دهی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. شاخص ترین عضو این گروه از پوشش‌ها TiN می‌باشد. گزارشات اولیه از تهیه و ارزیابی این پوشش، خواص فوق العاده‌ای را نشان داد که شامل خواص مکانیکی خوب، مقاومت به خوردگی خوب و پایداری حرارتی مناسب بود. پس از آن، تحقیقات بسیار زیادی در زمینه‌ی بهبود عملکرد این پوشش‌ها انجام پذیرفت. نتایج تحقیقات متعدد نشان داد، قطعات پوشش داده با این پوشش دارای طول عمر و کارایی بسیار بالاتر از قطعات بدون پوشش هستند. در مرحله‌ی بعدی سایر پوشش‌های سرامیکی نیتریدی نظیر CrN، AlN و ZrN مورد توجه قرار گرفتند و نتایج حاصل نشان دهنده مقاومت اکسایش بالاتر، چرمگی بالاتر و خواص مکانیکی بهتر آن‌ها، در مقایسه با پوشش TiN بود. سپس به منظور عملکرد بهتر این پوشش‌های سرامیکی نیتریدی، عناصر آبیاری مختلف به این پوشش‌ها اضافه شدند که نتایج قابل ملاحظه‌ای در بهبود عملکرد این پوشش‌ها در برداشت، این پوشش‌ها، پوشش‌های نیتریدی چندگانه نامیده می‌شوند. هدف از مقاله‌ی حاضر بررسی پیشینه‌ی تهیه‌ی انواع پوشش‌های سرامیکی نیتریدی و تأثیرات اضافه کردن عناصر مختلف بر ریزساختار و سختی این پوشش‌های نانو ساختار می‌باشد.

کلمات کلیدی: پوشش‌های سرامیکی نیتریدی، نیتریدهای چندگانه، ریز ساختار، سختی.

۱- مقدمه

در حوزه‌ی استفاده از پوشش‌های سخت به منظور بهبود عملکرد قطعات مکانیکی، پوشش‌های سرامیکی نیتریدی نقش پیشگاهی را ایفا می‌کنند و به محض معرفی آنها به صنعت، این گروه از پوشش‌های محافظت توجه زیادی را به خود جلب کردند. در ابتدا گزارشات مهمی در مورد تهیه و خواص فوق العاده‌ی پوشش‌های TiN منتشر شد و متعاقب آن سیل تحقیقات بر روی بهبود هر چه بیشتر عملکرد این پوشش‌ها انجام پذیرفت [1-10]. در حقیقت موضوعی که موجب تشویق محققان به گسترش تحقیقات در این حوزه شد این بود که قطعات پوشش داده شده با پوشش‌های TiN، دارای طول عمر و کارایی بسیار بالاتر از قطعات بدون پوشش بودند. در نتیجه کاربرد پوشش‌های نانوساختار سرامیکی TiN، در تمامی کاربردهایی که فرآیند سایش موجب کاهش طول عمر و کارایی قطعات مکانیکی می‌شد به صورت گستردگی در کل جهان گسترش یافت. اما علیرغم این که پوشش‌های سرامیکی TiN، بسیاری از مشکلات مهندسین مکانیک را حل کردند، اما هنوز مشکلاتی وجود داشت که این پوشش‌ها توانایی حل کردن آنها را نداشتند.

در تحقیقات بعدی که در جهت توسعه‌ی پوشش‌های سرامیکی نیتریدی سخت انجام پذیرفت، از دانش محققان حوزه‌ی مهندسی و علم مواد، جهت طراحی نسل بعدی پوشش‌ها استفاده شد. در ابتدا، پوشش‌هایی از سایر نیتریدهای فلزات واسطه نظیر CrN، AlN و ZrN مورد توجه قرار گرفتند که علت آن مقاومت اکسایش بالاتر، چرمگی شکست بالاتر و خواص مکانیکی بهتر آن‌ها در دماهای بالا، در مقایسه با پوشش TiN بود. سپس، به منظور بهبود خواص و عملکرد این پوشش‌ها، عناصر دیگری به پوشش‌های نیتریدی موجود اضافه شدند. انگیزه‌ی انجام این کار، نظریه‌ی موجود در حوزه‌ی مواد کامپوزیتی بود که می‌گوید تجمیع دو ماده متفاوت، منجر به

دستیابی به ماده‌ای می‌شود که بهترین خواص از هر ماده را خواهد داشت در حالی که خواص نامناسب هر دو حذف خواهد شد. این نظریه در همان ابتدا به خوبی برای سیستم پوششی $Ti(C,N)$ جواب داد. پوشش سرامیکی TiC برای سال‌های طولانی، به عنوان ترکیبی بسیار سخت و در عین حال بسیار ترد شناخته می‌شد. در مقابل پوشش سرامیکی TiN به عنوان پوششی نرم تر شناخته می‌شد که چقمرمگی شکست فوق العاده داشته و چسبندگی بسیار خوبی بر سطح زیرلایه‌های فولادی دارد. در نهایت سیستم کامپوزیتی حاصل از ترکیب آنها یعنی $Ti(C,N)$ پوششی سخت با چقمرمگی شکست فوق العاده و چسبندگی بسیار خوب بر سطح فولاد است [11]. در ادامه این بهبود قابل ملاحظه خواص، انگیزه‌ی بالایی را جهت آلیاژ کردن پوشش‌های TiN با Al و Zr بوجود آورد [12-21]. به عنوان مثال پوشش TiN دارای مقاومت اکسایش خیلی کم است و در نتیجه استفاده از آن در مواردی که دمای کارکرد قطعه به چند صد درجه سانتیگراد می‌رسد (مثل ابزارهای برشی سرعت بالا) مناسب نیست. آلیاژ کردن این پوشش با Al و Zr باعث افزایش مقاومت اکسایش آن تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد گردید. به علاوه محققین دریافتند که فرآیند آلیاژ کردن TiN با Al و Zr ، باعث بهبود چسبندگی و خواص مکانیکی این پوشش، نظیر سختی و چقمرمگی شکست می‌شود. در مقاله‌ی حاضر ریز ساختار و خواص پوشش‌های نانوساختار سرامیکی نیتریدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. تاثیرات عناصر آلیاژی مختلف بر ریزساختار و خواص مکانیکی این پوشش‌ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت. بنابر منابع مطالعاتی موجود، مهمترین عناصری که به منظور بهبود خواص، به پوشش‌های سرامیکی نیتریدی اضافه شده‌اند عناصر واسطه از گروه‌های V ، VI ، Si ، Cu ، Ag و Al می‌باشند که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

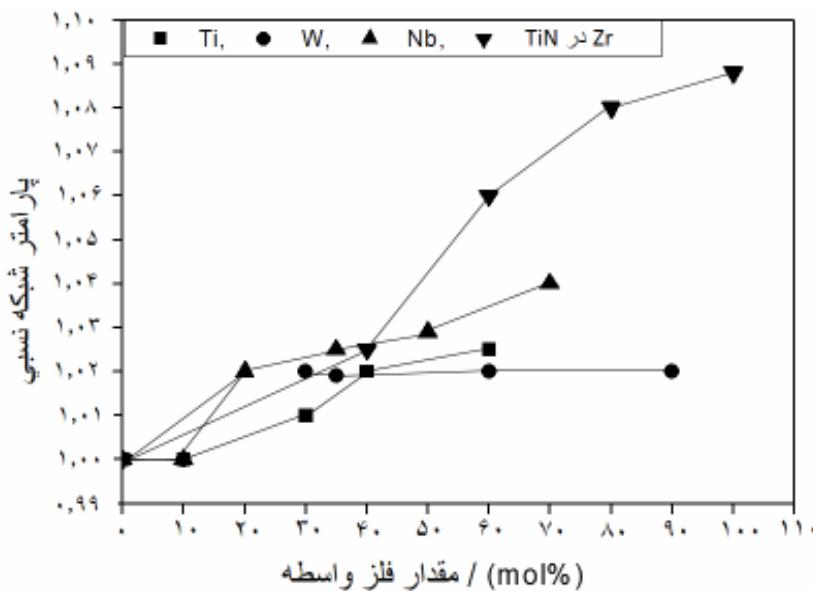
۲- بررسی تاثیرات اضافه کردن عناصر واسطه از گروه‌های V ، VI به پوشش‌های سرامیکی نیتریدی

نتایج تحقیقات مختلف در زمینه‌ی اضافه کردن عناصر آلیاژی از گروه‌های V ، VI و IV به نیتریدهای هم گروهشان نشان می‌دهد که مقادیر تنفس پسماند، نیتروژن موجود در پوشش‌ها و پارامتر شبکه‌ی پوشش‌ها تعییر می‌کند. زمانی که نیتریدهای فلزی از گروه‌های V و VI با ساختار بلوری fcc ، در حین لایه نشانی با یکی از عناصر هم گروه خود (IV ، V و VI) آلیاژ می‌شوند، پارامتر شبکه‌ی نیترید میزبان یک تعییر خطی را نشان می‌دهد. تعییرات پارامتر شبکه‌ی CrN آلیاژ شده با عناصر مختلف از این گروه‌ها و تعییرات پارامتر شبکه‌ی TiN آلیاژ شده با Zr در شکل ۱ نشان داده شده است [22-25]. این نتایج تایید می‌کند که با اضافه کردن فلزات گروه‌های V ، VI و IV به سیستم‌های پوششی CrN و TiN ، فلزات اضافه شده جایگزین فلز واسطه‌ی میزبان موجود در ترکیب شده و پارامتر شبکه را تعییر می‌دهند. عوامل دیگری که باعث تعییر پارامتر شبکه‌ی پوشش‌های آلیاژ شده می‌شوند عبارتند از وجود تنفس پسماند در پوشش‌ها و تعییر مقدار نیتروژن آن‌ها، که خود این عوامل وابسته به نوع فلز واسطه‌ی اضافه شده هستند. با توجه به اینکه واکنش پذیری فلزات واسطه با نیتروژن متفاوت است، میزان نیتروژن موجود در آن‌ها با توجه به نوع فلز دومی که به سیستم اضافه می‌شود تعییر می‌کند. بنابراین به عنوان مثال اگر پوشش‌ها به روش کندوپاش تهیه شوند و فشار نسبی نیتروژن در محفظه کندوپاش تعییر نکند و فلزی با واکنش پذیری کمتر با نیتروژن، به نیترید مورد نظر اضافه شود (به عنوان مثال W را به TiN اضافه کنیم) مقدار نیتروژن موجود در پوشش کاهش خواهد یافت. به علاوه، در پوشش‌های $TiWN$ با افزایش W/Ti از 0.04 - 0.07 ، نسبت $W/(Ti+W)$ از $0.9/1$ به $1/1$ یافته، تنفس کششی در سیستم افزایش یافته و دانسیته‌ی پوشش نهایی افزایش یافته است. در نهایت می‌توان گفت که تعییر در مقادیر تنفس پسماند و نیتروژن موجود در پوشش‌ها در اثر جایگزینی فلز واسطه‌ی میزبان با عناصر آلیاژی، باعث تعییر پارامتر شبکه‌ی پوشش‌ها می‌شود [26].

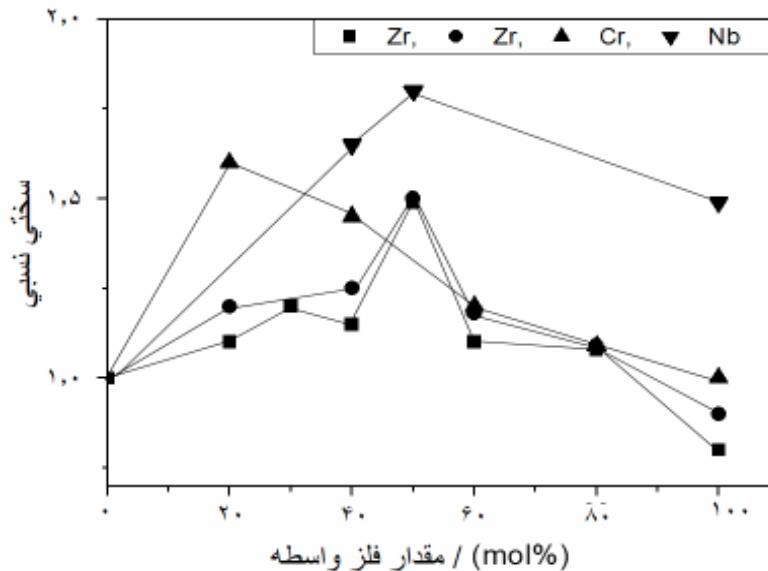
عامل دیگری که باعث تعییر پارامتر شبکه‌ی سرامیکی نیتریدی در اثر اضافه شدن عناصر فلزی از گروه‌های V ، VI و IV به ساختار آنها می‌شود شاعع اتمی عنصر فلزی اضافه شده است. همان‌طور که در شکل ۱ قابل مشاهده است رابطه‌ای منطقی بین تعییر پارامتر شبکه و شاعع اتمی عنصر فلزی میزبان و عنصر آلیاژی وجود دارد و میزان اعوجاج شبکه با تعییر مقدار عنصر آلیاژی، به شدت به میزان تفاوت شاعع اتمی فلز میزبان و فلز آلیاژی وابسته است.

در ادامه تاثیر اضافه کردن عنصر سوم از گروه‌های V ، VI و IV بر سختی پوشش‌های نیتریدی سه گانه را مورد بررسی قرار می‌دهیم. همان‌طور که در بالا نشان داده شد اضافه شدن عنصر فلزی جدید به سیستم پوششی سرامیک نیتریدی اولیه، منجر به

شکل ۲ گیری محلول جامد و تغییرات پارامتر شبکه می شود. شکل ۲ تغییرات سختی پوشش های TiN در اثر اضافه کردن عناصر آلیاژی مختلف را نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست، جایگزینی Ti با عناصر فلزی مختلف از گروههای IV، V و VI که شعاع انمی متفاوتی دارند باعث افزایش سختی پوشش TiN می شود [25, 27-29]. در سیستم های نیتریدی شامل Ti می توان گفت، صرف نظر از نوع عنصر آلیاژی، مقادیر سختی پوشش های سه گانه همواره بالاتر از نیتریدهای دو گانه است.

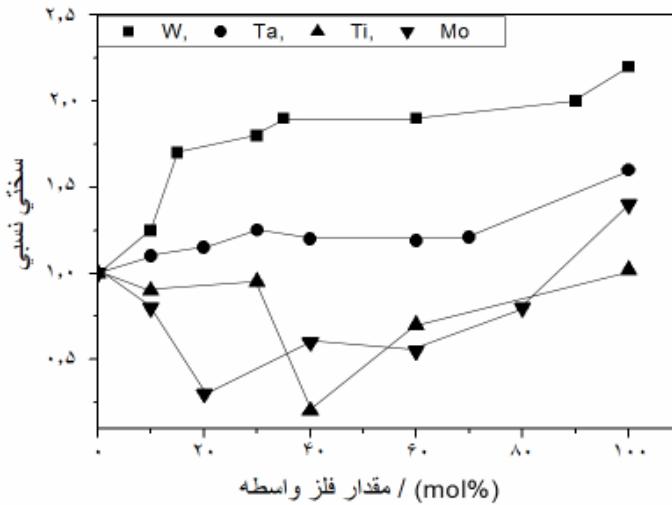


شکل ۱- تغییرات پارامتر شبکه ای پوشش CrN آلیاژ شده با عناصر مختلف و تغییرات پارامتر شبکه ای TiN آلیاژ شده با Zr [25-29].



شکل ۲- تغییرات سختی پوشش های Ti-T_M-N با تغییر مقدار T_M موجود در آنها [25-29].

در مورد سیستم Cr-T_M-N، علیرغم اینکه تغییرات پارامتر شبکه بر اثر اضافه شدن عناصر آلیاژی مختلف، تابع قانون کلی بحث شده در بخش قبل است، تغییرات سختی پوشش ها به شدت به نوع عنصر آلیاژی (T_M) وابسته است. شکل ۳ تاثیر عناصر مختلف آلیاژی از گروههای IV، V و VI بر سختی پوشش های Cr-T_M-N را نشان می دهد [30-35]. همان طور که مشاهده می شود رابطه مخصوص و قابل تعریفی وجود نداشته و سختی پوشش ها بسته به نوع عنصر آلیاژی تغییر می کند. در مورد T_M=W,Ta, T_M=Nb و T_M=Ti، سختی بطور پیوسته افزایش یافته و به سختی T_MN می رسد. در مقابل گزارش هایی وجود دارد که نشان می دهد وقتی مقدار T_M باشد سختی افزایش یافته و به سختی T_MN می رسد. در مقابل گزارش هایی وجود دارد که نشان می دهد وقتی T_M و Ti باشد سختی نیترید سه گانه (Cr-T_M-N) کمتر از نیترید دو گانه (CrN) خواهد بود [36].



شکل ۳- تغییرات سختی پوشش‌های Cr-T_M-N با تغییر مقدار T_M موجود در آن‌ها [33-37].

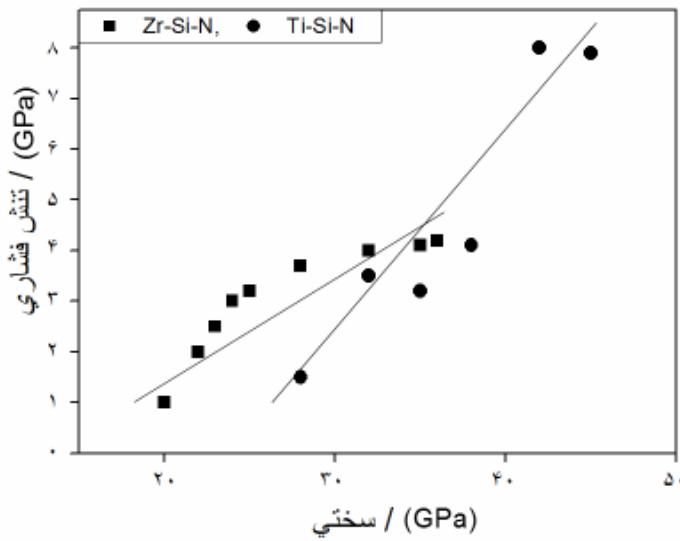
با توجه به نتایج بررسی شده در بالا، به نظر می‌رسد که مکانیزم تغییر سختی این گروه از پوشش نیتریدی وابسته به نوع عنصر آلیاژی اضافه شده به ساختار آن می‌تواند متفاوت باشد. خلاصه‌ای از مکانیزم‌های مختلف ارایه شده در مقالات مختلف، در زیر آمده است:

- ۱- اضافه کردن Ta به CrN، باعث پهن تر شدن پیک‌های پراش اشعه ایکس می‌شود که می‌تواند دلیلی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌ی پوشش‌ها باشد و منجر به افزایش سختی پوشش‌ها بر مبنای رابطه‌ی هال- پچ شود [33].
- ۲- در سیستم پوششی Cr-W-N، به نظر می‌رسد که چندین فاکتور بر افزایش سختی پوشش‌ها با افزایش مقدار W به سیستم پوششی CrN تاثیر داشته باشد [34,35]. اولین عامل موثر می‌تواند پارامترهای ساختاری باشد. با افزایش W به سیستم، چندین عامل ساختاری تغییر کرده است. اندازه‌ی دانه کاهش، تنش فشاری افزایش و دانسیتی پوشش‌ها در اثر تبدیل مورفولوژی از حالت ستونی به ریزدانه افزایش یافته است و همه‌ی این عوامل در بهبود سختی پوشش‌ها موثر دانسته شده‌اند. برای پوشش‌های غنی از Cr به طور ویژه، عامل بهبود سختی در اثر افزایش W، تغییر ماهیت پیوندها اعلام شده است. به عبارت دیگر مکانیزم افزایش سختی را افزایش سطح پیوندهای کووالانسی موجود در ساختار پوشش‌ها در اثر وجود W در آنها دانسته‌اند.
- ۳- در مورد سایر سیستم‌های پوششی شامل Cr، مکانیزم‌های قابلی که بر پایه ماهیت کووالانسی پیوندها می‌باشند تا حدودی قابل پذیرش به نظر می‌رسند. به عنوان مثال در سیستم‌های Cr-Nb-N، Cr-Ti-N، Cr-Mo-N، رابطه‌ای مشخص بین مقادیر سختی و تفاوت انرژی پیوندی اربیتال‌های d فلز و s نیتروژن بدست آمده است. این تفاوت به انتقال بار از عنصر فلزی به نیتروژن در ساختار نوع B1 و افزایش ماهیت یونی پیوندها نسبت داده شده است. به دلیل این که خواص نیتریدها به شدت به ماهیت کووالانسی پیوندها بستگی دارد، افزایش ماهیت یونی پیوندها باعث کاهش نیروهای بین اتمی و کاهش استحکام مکانیکی مواد می‌شود [37].

۳- بررسی تأثیرات اضافه کردن Si به سرامیک‌های نیتریدی فلزات واسطه

عنصر دیگری که به وفور به نیتریدهای فلزات واسطه اضافه شده است Si می‌باشد و تأثیرات اضافه شدن آن بر خواص مکانیکی سیستم‌های T_M-Si-N به کرات مورد بررسی قرار گرفته است. به جهت اهمیت بالای سیستم‌های پوششی پوششی T_M-Si-N، خلاصه‌ای از مطالعات انجام شده در این زمینه، در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند. Si دارای واکنش پذیری بالا با نیتروژن بوده و شعاع اتمی آن بسیار کوچکتر از فلزات واسطه (T_M) می‌باشد. گزارشات مختلف، تأثیرات مثبت اضافه شدن Si به سیستم T_M-Si-N را بر خواص مکانیکی پوشش‌ها نشان داده‌اند [38-44]. بر اساس همین گزارشات، حداقل سختی پوشش‌ها زمانی بدست می‌آید که مقدار Si موجود، در محدوده‌ی ۶-۱۰ درصد اتمی باشد [41]. مکانیزم‌های مختلفی به منظور توضیح این بهبود ارایه شده است که

قابل قبول‌ترین آنها تشکیل ساختار نانوکامپوزیتی در سیستم پوششی است. بر مبنای این مکانیزم، در مقدار خاصی از Si، فاز آمورف Si_3N_4 شکل می‌گیرد و نانوکربیستال‌های فاز N-T_M-Si-N در داخل این فاز آمورف قرار می‌گیرند بطوری که مرزدانه‌ها توسط این فاز آمورف احاطه می‌شوند. اما گزارشات دیگری نیز وجود دارند که ساختار نانوکامپوزیتی در آنها شکل نگرفته و افزایش سختی پوشش‌های T_M-Si-N بر مبنای تغییر پارامترهای ساختاری نظیر تغییرات اندازه دانه و تنفس داخلی توضیح داده شده است [40, 43, 45-47]. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، برای دو فلز واسطه‌ی مختلف (T_M های مختلف)، رابطه‌ی مستقیمی بین تغییرات تنفس داخلی و سختی پوشش‌های T_M-Si-N وجود دارد. گزارشات بسیاری وجود دارند که بر اهمیت نقش تنفس داخلی بر افزایش سختی پوشش‌های سخت تاکید کرده‌اند. گزارشات مختلف نشان داده‌اند که وجود تنفس کششی بیشتر در این پوشش‌ها منجر به سختی کمتر آنها وجود تنفس فشاری بیشتر منجر به سختی بالاتر آنها می‌شود [45-47].

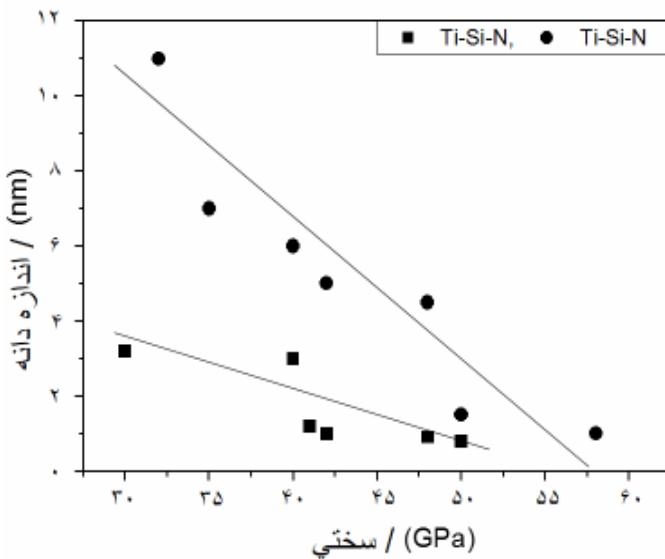


شکل ۴- رابطه‌ی بین سختی و تنفس داخلی پوشش‌ها [40-47].

در پوشش‌های Ti-Si-N، افزایش سختی به کاهش اندازه‌ی دانه نسبت داده شده است (رابطه‌ی هال-پچ) (شکل ۵). اما وپچک و همکاران [48] گزارشی را در مورد پوشش‌های W-Si-N ارائه کرده‌اند که نشان می‌دهد رابطه‌ی هال-پچ برای تغییرات سختی پوشش‌های دارای اندازه‌ی دانه بزرگتر از ۱۰ نانومتر صادق است و در مقادیر کمتر از این مقدار به علت افزایش دانسیتی مرزدانه‌ها عوامل دیگری بر تغییرات سختی این پوشش‌ها موثرند که تغییرات کرنش شبکه در اثر ورود Si به سیستم پوشش یکی از آنها است [48, 49].

علاوه بر تغییرات تنفس داخلی و اندازه‌ی دانه پوشش‌ها، که بر کرنش شبکه‌ی شکل گرفته در سیستم دخیل هستند، ورود عنصر سوم به شبکه‌ی یک محلول جامد، هم می‌تواند باعث اعوجاج شبکه و تغییر تنفس داخلی سیستم شود. در سیستم‌های پوششی-TM-Si-N، مطالعات XRD و EXAFS نشان دادند که اتم‌های Si اضافه شده به سیستم، می‌توانند جایگزین اتم‌های TM در TM-N شوند و احتمال وقوع این حالت در شرایط لایه نشانی که قابلیت حرکت ادامه‌ها (adatom mobility) کمتر است محتمل‌تر می‌باشد [49].

منظور از قابلیت حرکت ادامه‌ها (adatom mobility)، انرژی و قابلیت حرکت ادامه‌ها رسیده بر سطح پوشش در حین لایه نشانی می‌باشد. به منظور بررسی تأثیرات قابلیت حرکت ادامه‌ها (adatom mobility) بر ریزساختار و خواص این پوشش‌ها، پوشش‌های Ti-Si-N که در سیستم کندوپاش، تحت ولتاژ‌های معکوس (bias) مختلف تهیه شده‌اند مورد بررسی قرار گرفته‌اند [49]. نتایج حاصل نشان داد که در ولتاژ‌های معکوس بالاتر که به معنای قابلیت حرکت حرکت ادامه‌ها است، فاز N-Si-N به صورت فازی جداگانه در کنار فاز TiN تشکیل می‌شود. در این حالت پارامتر شبکه‌ی فاز TiN تغییر زیادی نداشته نزدیک به مقادیر استاندارد بود. در ولتاژ‌های معکوس کم که به معنای قابلیت حرکت پایین‌تر ادامه‌ها می‌باشد، هیچ جدایش فاری مشاهده نشد که به این معنا می‌باشد که اتم‌های Si جایگزین اتم‌های Ti در ساختار TiN شده‌اند و نتیجه‌ی آن کاهش پارامتر شبکه به دلیل شعاع اتمی کوچکتر Si در مقایسه با Ti بود. این نظریه با مشاهده‌ی پیوندهای XAFS در Ti-Si مورد تایید قرار گرفته است.



شکل ۵- رابطه‌ی بین سختی و اندازه دانه پوشش‌های [48] TM-Si-N

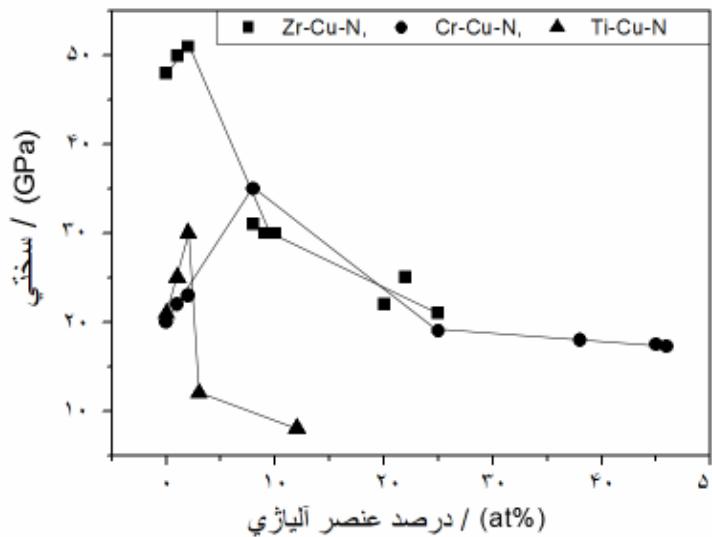
مارتینز و همکاران گزارش کردند که علت افزایش سختی در سیستم TiN با Si کم، اعوجاج شبکه‌ی TiN در اثر ورود اتم‌های Si به شبکه‌ی TiN و جایگیری آنها در موقعیت‌های بین نشین شبکه است [50]. همان طور که می‌دانیم، نیتریدهای فلزات واسطه به تعداد مشخصی از اتم‌های فلز آلیاژی، اجازه‌ی قرار گرفتن در موقعیت‌های بین نشین در شبکه‌ی کریستالی را می‌دهند و پس از آن به حالت اشباع در می‌آیند [51]. اعوجاج ناشی از ورود Si به شبکه‌ی نیتریدهای فلزات واسطه می‌تواند در رابطه با این حقیقت در سیستم پوشش‌های TM-Si-N باشد که ورود Si به میزانی بالاتر از یک حد بحرانی، منجر به اشباع سیستم و جدایش و شکل گیری یک فاز آمورف از Si_3N_4 می‌شود. اعوجاج ناشی از ورود Si به ساختار کریستالی TM-Si-N، منجر به ناپایداری مکانیکی شبکه می‌شود که به صورت پیوسته باعث کاهش نظم کریستالی و شکل گیری ساختار آمورف می‌گردد. این پدیده در سیستم‌های متعددی از TM با TM-Si-N با TM های مختلف گزارش شده است [38-47].

خلاصه‌ای از مکانیزم‌های مختلف ارایه شده در مقالات مختلف، جهت تعییرات مقادیر سختی پوشش‌های سرامیکی نیتریدی در اثر اضافه کردن عنصر Si، در ادامه آمده است:

- تشکیل ساختار نانوکامپوزیتی در سیستم پوششی است. بر مبنای این مکانیزم، در مقدار خاصی از Si، جدایش فازی اتفاق افتاده و فاز آمورف Si_3N_4 شکل می‌گیرد و نانوکریستال‌های فاز TM-N در داخل این فاز آمورف قرار می‌گیرند بطوری که مرزدانه‌ها توسط این فاز آمورف احاطه می‌شوند. این ساختار ویژه دانسیته‌ی مرزدانه‌ای را کاهش و منجر به افزایش مقادیر سختی پوشش‌ها می‌شود. یکی از عواملی که به ایجاد این جدایش فازی کمک می‌کند افزایش قابلیت حرکت اتم‌ها در سیستم لایه نشانی می‌باشد.
- رابطه‌ی مستقیمی بین تعییرات تنفس داخلی و سختی پوشش‌های TM-Si-N گزارش شده است.
- ورود Si با ساختار بلوری پوشش سرامیکی نیتریدی (به عنوان مثال TiN) منجر به اعوجاج شبکه و کرنش شبکه‌ای در اثر شکل گیری محلول جامد می‌شود که در نهایت بر مقدار تنفس داخلی سیستم پوششی تأثیر گذاشته و سختی آنرا تعییر می‌دهد.

۴- بررسی تاثیرات اضافه کردن عناصر با واکنش پذیری کم با نیتروژن به پوشش‌های سرامیکی نیتریدی

در اینجا منظور از عناصر با واکنش پذیری کم با نیتروژن، عنصری نظیر مس می‌باشد که نیترید ناپایدار دارند. گزارشات محدودی در مورد تاثیرات اضافه کردن عناصر با واکنش پذیری کم با نیتروژن به نیتریدهای فلزات واسطه وجود دارد [52-58]. شکل ۶ نتایج ارزیابی سختی این پوشش‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۶- رابطه‌ی بین سختی و مقدار عنصر آلیاژی (مس) در پوشش‌های T_{M-N} [52-58].

همان طور که مشاهده می‌شود رابطه‌ی بین مقدار عنصر آلیاژی و سختی پوشش‌ها، مشابه سایر موارد مطالعه شده در مقاله حاضر است. با افزایش مقدار عنصر آلیاژی، سختی در ابتدا افزایش می‌باید. اما در مقادیر بالای عنصر آلیاژی، سختی پوشش‌ها کم می‌شود. اما تفاوت این سیستم‌ها با سیستم‌های قبلی این است که حداقل سختی در مقادیر کمتر از عنصر آلیاژی (کمتر از ۴ درصد اتمی) قابل دستیابی است. مراجع مختلف این تغییرات را با مکانیسم‌های مختلفی توضیح داده‌اند. به عنوان مثال هی و همکاران [59]، ادعا کردند که این افزایش سختی نتیجه‌ی اعوجاج شبکه در اثر ورود Cu به سیستم نیترید فلز واسطه است. آن‌ها این ادعا را با نشان دادن یک جابجایی قابل ملاحظه‌ی پیک XRD در اثر ورود مقادیر کم Cu به سیستم، اثبات کردند در حالی که این جابجایی پیک، در پوشش‌های دارای مقادیر بالای Cu وجود نداشت. نقطه‌ی تغییر اعوجاج شبکه در اثر ورود Cu به سیستم، مطابق با نقطه‌ی آغاز کاهش سختی پوشش‌ها بود. هان و همکاران هم [52] اعوجاج شبکه‌ی پوشش‌های T_{M-N} را، علت ایجاد تنفس داخلی در سیستم و افزایش سختی پوشش‌ها دانستند ولی ادعا کردند که این اعوجاج می‌تواند در اثر ورود Cu به سیستم و تشکیل محلول جامد باشد. لازم به ذکر است که اندازه‌ی دانه‌ی پوشش‌های حاوی مقادیر کم از Cu تغییر چندانی نداشت در حالی که در مقادیر بالای Cu، اندازه‌ی دانه‌ی پوشش‌ها به شدت کاهش یافت. در تعدادی از مطالعات هم، علت افزایش سختی را تشکیل ساختار نانو کامپوزیتی دانسته‌اند [56-58]. در نهایت در ادعایی که کاملاً در تنافض با پدیده‌ی هال-پچ بود زمان و همکاران [60] نشان دادند که در سیستم $Zr-Cu-N$ پوشش دارای بزرگترین اندازه‌ی دانه که فاز ZrN آن دارای جهت گیری ترجیحی (111) می‌باشد بالاترین سختی را دارد.

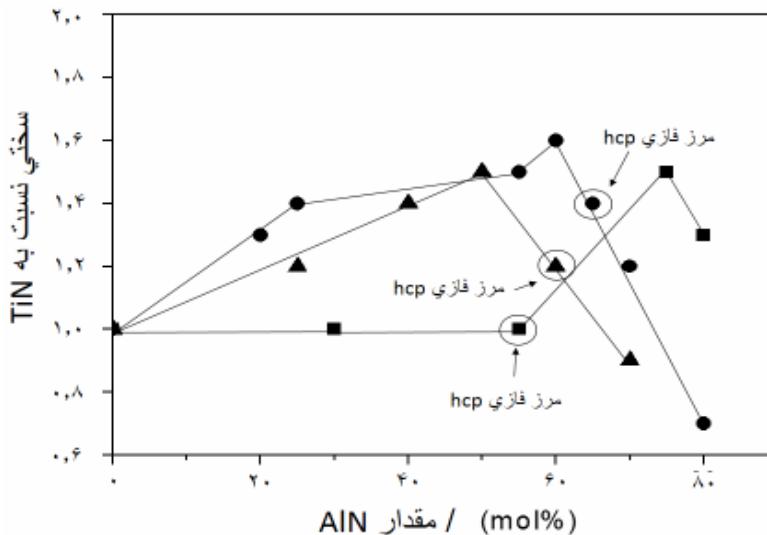
خلاصه‌ای از مکانیزم‌های مختلف ارایه شده در مقالات مختلف، جهت تغییرات مقادیر سختی پوشش‌های سرامیکی نیتریدی در اثر اضافه کردن عناصر با واکنش پذیری کم با نیتروژن، در ادامه آمده است:

- ۱- اعوجاج شبکه در اثر ورود عنصر با واکنش پذیری کم با نیتروژن، به سیستم نیترید فلز واسطه و ایجاد تنفس داخلی در سیستم پوششی.
- ۲- ورود عنصر آلیاژی با واکنش پذیری کم با نیتروژن به ساختار بلوری نیترید میزان و تشکیل محلول جامد.
- ۳- تشکیل ساختار نانو کامپوزیتی شامل نانوبلورهای نیتریدی که در بستری آمورف از فلز اضافه شونده قرار دارند.
- ۴- تغییر جهت گیری ترجیحی در اثر ورود عنصر آلیاژی به سیستم پوششی.

۵- بررسی تاثیرات اضافه کردن آلومینیم به پوشش‌های سرامیکی نیتریدی

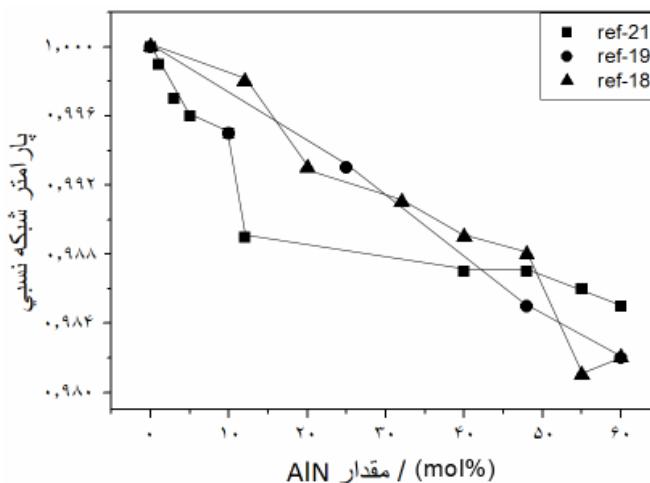
آلومینیم عنصر مهم دیگری است که به وفور به نیتریدهای فلزات واسطه اضافه شده است. در بین نیتریدهای سه گانه، سیستم‌های پوششی $Ti-Al-N$ و $Cr-Al-N$ دارای خواص مکانیکی خوب، خواص تریبولوژی خوب و مقاومت به سایش، اکسایش و

خوردگی خوبی می‌باشد و از اهمیت صنعتی بالایی برخوردارند [61,62]. مطالعه‌ی تغییرات مقادیر سختی پوشش‌های Ti-Al-N با تغییر مقدار Al نشان داده است که با افزایش مقدار Al، سختی پوشش‌ها تا مقدار مشخصی افزایش یافته و پس از آن کاهش می‌یابد (شکل ۷) [61,62]. روند مشابهی در مورد تغییرات سختی پوشش‌های Cr-Al-N گزارش شده است [62, 63]. همان طور که می‌دانیم عوامل متعددی چه به شکل مستقل و یا هم زمان، می‌توانند مقادیر سختی پوشش‌های نانوساختار را تغییر دهند. به عنوان مثال می‌توان به ساختار کریستالی و جهت گیری بلوری پوشش‌ها، تنش داخلی شکل گرفته در پوشش‌ها، اندازه دانه پوشش‌ها و تشکیل محلول جامد در اثر ورود عناصر آلیاژی به پوشش‌ها اشاره کرد. نتایج تحقیقات متعدد نشان داده است که کاهش سختی سیستم‌های پوششی Ti-Al-N و Cr-Al-N با مقادیر بالای Al، همراه با تغییر فاز کریستالی آنها می‌باشد. این پوشش‌ها در مقادیر کم از Al دارای ساختار کریستالی CrN، CrN_x هستند. در مقادیر بالای Al، پوشش‌ها از Al اشباع شده و این ساختار کریستالی از بین می‌رود و Al موجود در آن‌ها تشکیل فاز hcp-wurtzite- AlN می‌دهد. بنا بر تحقیقات نویسنده بر روی پوشش‌های نانوساختار سخت CrAlN که تحت شرایط مختلف لایه نشانی در سیستم کندوپاش پالسی (فشار محفظه، فرکانس و پهنهای پالس) تهیه شده بودند، در مقادیر مناسب از Al، فاز fcc-NaCl-CrN شکل می‌گیرد در حالی که در مقادیر بالاتر از Al، ساختار CrN از Al اشباع شده و فاز ثانویه جدا می‌شود و سختی پوشش‌ها افت شدیدی پیدا می‌کند [62, 63].



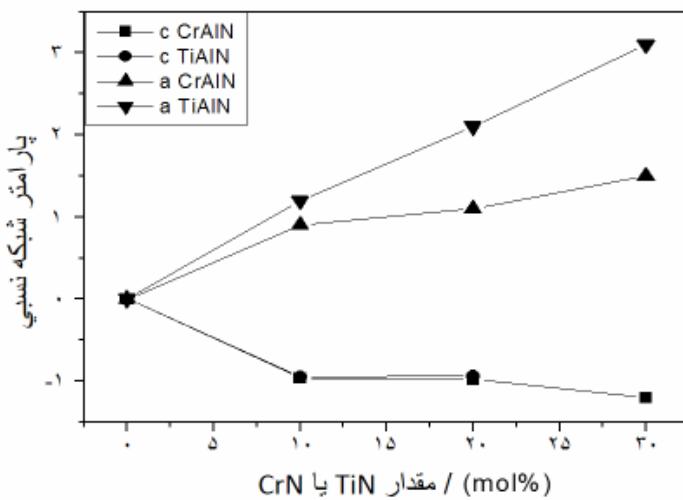
شکل ۷- سختی پوشش‌های Ti-Al-N بر اساس تغییر مقدار AlN موجود در پوشش‌ها [61-63].

اثر دیگری که Al بر ریزساختار پوشش‌های (Ti / Cr)-Al-N دارد تغییر پارامتر شبکه است. پارامتر شبکه‌ی این پوشش‌ها با افزایش مقدار Al کاهش می‌یابد که علت آن جایگزینی موقعیت‌های Ti و Cr در شبکه fcc با اتم‌های کوچکتر Al و تشکیل محلول جامد می‌آشد (شکل ۸) [8, 19, 20, 61-68]. هیرای و همکارانش تأثیر مقدار Al را بر روی تنش داخلی، اندازه دانه و سختی پوشش‌های (Ti or Cr)-Al-N (بررسی کردند [63]). همه پوشش‌ها دارای تنش داخلی کم بودند (بالاترین مقدار آن ۰/۵ گیگاپاسکال و از نوع تنش فشاری بود) و هیچ رابطه‌ی مشخصی بین مقدار Al و تنش داخلی پوشش‌ها یافت نشد. بنابراین، تغییرات تنش داخلی پوشش‌ها نمی‌توانست معیار خوبی برای توضیح افزایش سختی پوشش‌ها باشد. از نظر اندازه دانه هم، فیلم‌های دوپ شده با Al در مقایسه با N-(Ti / Cr)، دارای اندازه دانه‌ی بزرگتری بودند که در تضاد با رابطه‌ی هال-پچ بود. بنابراین توضیح افزایش سختی پوشش‌های (Ti or Cr)-AlN با افزایش مقدار Al بر مبنای تغییر تنش داخلی و اندازه دانه آنها قابل توضیح نبود. در گزارشات دیگر، افزایش سختی این پوشش‌ها به اعوجاج شبکه‌ی ناشی از شکل گیری محلول جامد نسبت داده شد [69, 68]. به عنوان مثال، ژو و همکارانش افزایش سختی در اثر ورود Al به سیستم این پوشش‌ها را به افزایش انرژی کوالانسی پیوندها در اثر کاهش فواصل بین اتمی نسبت دادند [70]. انرژی بالاتر پیوندهای کوالانسی باعث ایجاد نیروهای بین اتمی قوی تر و بهبود سختی پوشش‌ها می‌گردد.



شکل ۸- تغییرات پارامتر شبکه پوشش‌های Cr-Al-N و Ti-Al-N بر اساس تغییر مقدار AlN موجود در آنها [19, 20, 61-68].

شکل ۹ تغییرات پارامترهای شبکه‌ی a و c برای فاز هگزاگونال AlN را بر مبنای مقدار فاز TiN نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار TiN، پارامتر شبکه در جهت a افزایش و در جهت c کاهش می‌یابد. علت این مساله، جایگزینی اتم‌های Al با اتم‌های بزرگتر Ti است. در این حالت اعوجاج شبکه اتفاق افتاده و سختی پوشش‌ها در مقایسه با نمونه‌ی AlIN خالص، بیشتر می‌شود (شکل ۹). گزارشاتی وجود دارند که در آنها ارتباطی بین مقادیر سختی این پوشش‌ها و شکل گیری فازهای مکعبی و هگزاگونال مشاهده نمی‌شود. به عنوان مثال در گزارش راج و همکاران، رابطه‌ای بین مقادیر سختی پوشش‌ها و تغییر مقدار فاز AlIN مشاهده نشد بطوری که با تغییر ساختار پوشش‌ها از hcp-AlIN به fcc-TiN سختی پوشش‌ها کاهش نیافت [58]. این گروه تغییرات سختی را به شکل گیری ساختار نانوکامپوزیتی در پوشش‌ها نسبت دادند و ادعا کردند که در مقادیر کم از فاز AlIN، این فاز بصورت آمورف در پوشش‌ها وجود دارد و نانوبولورهای TiN را احاطه کرده است درحالی که در مقادیر بالا از فاز AlIN، فاز TiN به شکل آمورف وجود دارد و نانوبولورهای AlIN را احاطه کرده است. بر اساس تئوری ویچک و همکاران [71]، وجود فاز آمورف در مرزدانه‌ها مانع لغزش مرزدانه‌ای شده و سختی ماده را افزایش می‌دهد.



شکل ۹- رابطه‌ی بین پارامتر شبکه‌ی پوشش‌های (Ti / Cr)-Al-N (fcc-CrN یا fcc-TiN) بر مبنای مقدار فاز AlN موجود در پوشش‌ها [19, 20, 61-68].

خلاصه‌ای از مکانیزم‌های مختلف ارایه شده در مقالات مختلف، جهت تغییرات مقادیر سختی پوشش‌های سرامیکی نیتریدی در اثر اضافه کردن Al به آن‌ها، در ادامه آمده است:

- ۱- اعوجاج شبکه در اثر ورود Al به سیستم نیترید فلز واسطه و ایجاد تنش داخلی در سیستم پوششی.
- ۲- ورود عنصر Al به ساختار بلوری نیترید میزبان و تشکیل محلول جامد و تغییر پارامتر شبکه.

۶- نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر، تاثیرات اضافه شدن عنصر سوم شامل عناصر واسطه از گروههای IV، V، VI، Cu و Al بر ریزساختار و سختی پوشش‌های سرامیکی نیتریدی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی مقالات متعدد منتشر شده در این زمینه نشان داد که اضافه شدن عناصر آلیاژی مختلف، تاثیرات متفاوتی را بر ریزساختار و خواص مکانیکی این گروه از پوشش‌ها خواهد داشت ولی عناصر اضافه شده در مقادیر بھینه، سختی پوشش‌ها را به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش خواهند داد.

پارامترهای کلیدی موثر بر سختی پوشش‌های سرامیکی نیتریدی را می‌توان به عوامل زیر خلاصه کرد:

- ۱ افزایش سختی بر اثر کاهش اندازه دانه پوشش‌ها بر مبنای رابطه هال-چ. این گروه از پوشش‌ها معمولاً ساختار بلوری دو فازی دارند. در این ساختار دو فازی، هر فاز مانع رشد بلورهای فاز کناری شده و اندازه دانه پوشش‌ها کاهش می‌یابد.
- ۲ در اثر ورود عنصر آلیاژی به ساختار بلوری نیترید فلزی میزبان و تفاوت شاعع اتمی عناصر، شبکه نیتریدی دچار اعوجاج می‌گردد. این اعوجاج منجر به ایجاد تشخیص داخلی در پوشش شده و همین تشخیص سختی پوشش را بهبود می‌بخشد.
- ۳ در تعدادی از این پوشش‌ها، با ورود فلز آلیاژی به ساختار بلوری نیترید میزبان، این فلز تشکیل نیترید داده و ماهیت پیونها بیشتر حالت کووالانسی پیدا کرده و سختی پوشش افزایش می‌یابد.
- ۴ گاهی اوقات با ورود عناصر آلیاژی به سیستم پوششی، عنصر آلیاژی تشکیل یک فاز آمورف می‌دهد بطوری که این فاز آمورف نانوذرات نیتریدی را احاطه کرده و دانسیته مرزدانه‌ای را کاهش داده و منجر به افزایش سختی پوشش می‌شود.

به عنوان مثال در پوشش‌های نیترید فلزی آلیاژ شده با عناصر فلزی از گروههای IV، V، VI و Al، افزایش سختی پوشش‌ها نتایج تغییرات ریزساختاری زیر در پوشش پایه بود: (۱) تغییرات تشخیص داخلی (۲) کرنش شکل گرفته در اثر شکل گیری محلول جامد (۳) تغییر ماهیت پیوندی با افزایش مقدار T_{Mn} . در پوشش‌های نیترید فلزی آلیاژ شده با Si و Cu، عامل اصلی افزایش سختی پوشش‌های نیترید پایه، شکل گیری ساختار نانو کامپوزیتی بود. در موارد محدودی، مکانیسم افزایش سختی این گروه از پوشش‌ها هم با استفاده از تغییرات پارامتر شبکه، اندازه دانه و تشخیص پسماند قابل توضیح بود.

در نهایت می‌توان گفت که تغییرات ریزساختاری در اثر اضافه کردن عنصر سوم به پوشش‌های سرامیکی نیتریدی کاملاً قابل پیش‌بینی است و با انتخاب مناسب عنصر واسطه، امکان تغییر خواص مکانیکی این پوشش‌ها به منظور طراحی برای یک کاربرد مشخص به راحتی امکان پذیر است.

مراجع

- [1] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509389906825> Dapor, Girardi, Giacomozzi, Cavalleri, "Physical properties of TiN thin films", Mater. Sci. Eng. A. vol. 115, pp. 217-221, 1989.
- [2] Logothetidis, Meletis, Stergioudis, Adjaottor, "Room temperature oxidation behavior of TiN thin films", Thin Solid Films. vol. 338, pp.304-313, 1999.
- [3] Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings", Thin Solid Films. vol. 128, pp. 21-44, 1985.
- [4] Wu, Chou, Mishra, Anderson, Lampert, "Characterization of titanium nitride thin films", Thin Solid Films. vol. 191, pp. 55-67, 1990.
- [5] Tarniowy, Mania, Rekas, "The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films", Thin Solid Films. vol. 311, pp. 93-100, 1997.
- [6] Sundgren, Johansson, Karlsson, Hentzell, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure", Thin Solid Films. vol. 105 <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00406090/105/4>, pp. 367-384, 1983.
- [7] Kurtz, Gordon, "Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperatures", Thin Solid Films. vol. 140, pp. 277-290, 1986.
- [8] Ting, "TiN formed by evaporation as a diffusion barrier between Al and Si", J. Vac. Sci. Technol. Vol. 21, pp. 14-18, 1982.
- [9] Cheung, von Seefeld, Nicolet, "Thermal stability of titanium nitride for shallow junction solar cell contacts", J. Appl. Phys. Vol. 52, pp. 4297-4298, 1981.

- [10] Suni, Blomberg, Saarilahti, "Performance of titanium nitride diffusion barriers in aluminum–titanium metallization schemes for integrated circuits", *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Film.* Vol. 3, pp.2233-2238, 1985.
- [11] Bressan, Hesse, Silva Jr, " Abrasive wear behavior of high speed steel and hard metal coated with TiAlN and TiCN", *Wear.* Vol. 250, pp. 561–568, 2001.
- [12] Jahn, Hofmann, Rückborn, "Morphology and properties of sputtered (Ti, Al)N layers on high-speed steel substrate as a function of deposition temperature and sputtering atmosphere", *J. Vac. Sci. Technol. A.* vol. 4, pp. 2701-2705, 1986.
- [13] Münz, "Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings", *J. Vac. Sci. Technol. A.* vol. 4, pp. 2717-2721, 1986.
- [14] Knotek, Elsing, Atzor, Prengel, "The influence of the composition and coating parameters of PVD Ti-Al-V(C.N) films on abrasive and adhesive wear of coated cemented carbides", *Wear.* Vol. 133, pp. 189-198, 1989.
- [15] Knotek, Leyendecker, "On the structure of (Ti, Al)N-PVD coatings", *J. Solid State Chem.* Vol. 70, pp. 318-322, 1987.
- [16] Knotek, Münz, Leyendecker, "Industrial deposition of binary, ternary, and quaternary nitrides of titanium, zirconium, and aluminum", *J. Vac. Sci. Technol. A.* vol. 5, pp. 2173-2179, 1987.
- [17] Hermann, Siegfried, Wolf-Dieter, "Surface and interface characterization of heat- treated (Ti, Al)N coatings on high speed steel substrates", *Thin Solid Films.* vol. 153, pp. 45-53, 1987.
- [18] Häkansson, Sundgren, McIntyre, "Microstructure and physical properties of polycrystalline metastable $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ alloys grown by d.c. magnetron sputter deposition", *Thin Solid Films.* vol. 153, pp. 55-65, 1987.
- [19] Chen, Yang, Wu, Xu, Du, "Correlation between arc evaporation of Ti-Al-N coatings and corresponding $Ti_{0.50}Al_{0.50}$ target types", *Surf. Coat. Techno.* Vol. 275, pp.309-315, 2015.
- [20] Li, Chen, Zou, Ma, Li, Li, "Effects of Al concentrations on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-N films deposited by RF-ICPIS enhanced magnetron sputtering", *J. Alloy. Comp.* vol. 609, pp. 239-243, 2014.
- [21] Yang, Chen, Xu, Peng, "Effect of Zr on structure and properties of Ti-Al-N coatings with varied bias", *Int. J. Ref. Met. Hard. Mater.* Vol. 38, pp.81-86, 2013.
- [22] Chen, Cheng, Chang, Lee, "Chemical inertness of Cr-W-N coatings in glass molding", *Thin Solid Films.* vol. 593, pp.102-109, 2015.
- [23] Zhang, Yan, Wang, Chen, "The structure and tribological behaviors of CrN and Cr-Ti-N coatings", *Appl Surf. Sci.* vol. 253, pp.7353-7359, 2007.
- [24] Hones, Sanjinés, Lévy, "Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings", *Thin Solid Films.* vol. 332, pp. 240-246, 1998.
- [25] Tung, Wu, Yu, Huang, "Microstructures, mechanical properties and oxidation behavior of vacuum annealed TiZrN thin films", *Vacuum.* Vol. 115, pp. 12-18, 2015.
- [26] Moser, Tian, Haller, Bergstrom, " Single-phase polycrystalline $Ti_{1-x}W_xN$ alloys ($0 \leq x \leq 0.7$) grown by UHV reactive magnetron sputtering: microstructure and physical properties", *Thin Solid Films.* vol. 253, pp. 445-450, 1994.
- [27] Escobar, Ospina, Gómez, Restrepo-Parra,"Microstructure, residual stress and hardness study of nanocrystalline titanium–zirconium nitride thin films", *Ceram. Int.* vol. 4, pp. 947-952, 2015.
- [28] Hsu, Lin, Huang, Ou, "Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr)N coatings", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 231,pp . 380-384, 2013.
- [29] Grimberg, Zhitomirsky, Boxman, "Multicomponent Ti–Zr–N and Ti–Nb–N coatings deposited by vacuum arc", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 108–109, pp. 154-159, 1998.
- [30] Qi, Lei, Wang, Pei, Gong, Sun, "Mechanical, Microstructural and Tribological Properties of Reactive Magnetron Sputtered Cr-Mo-N Films", *J. Mater. Sci. Technol.* Vol. 31, pp. 55-64, 2015.
- [31] Choi, Kang, Kwon, "Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN, Cr-C-N and Cr-Mo-N coatings", *J. Mater. Proc. Technol.* Vol. 187–188, pp. 566-570, 2007.
- [32] Wang, Zhou, Yan, "Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 285, pp. 203-213, 2016.
- [33] Saha, Inturi, Barnard, "Structural and mechanical characterization of Cr-Ta-N hard coatings prepared by reactive magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 82, pp. 42-47, 1996.
- [34] Wu, Wu, Xiao, Yang, Lin, "Microstructure, mechanical and tribological properties of CrWN films deposited by DC magnetron sputtering", *Vacuum.* Vol. 87, pp. 209-212, 2013.
- [35] Wu, Tien, Lee, Duh, "Comparison in microstructure and mechanical properties of nanocomposite CrWN and nanolayered CrN/WN coatings", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 200, pp. 3194-3198, 2006.
- [36] Pierson, "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides-Properties, Characteristics, Processing and Applications", (Noyes Publications, Westwood. NJ, 1996), Chaps.9-13.
- [37] Zhang, Yang, Zhai, Zhang, Appl. Surf. Sci. "Effect of negative substrate bias on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films deposited by a hybrid filtered cathodic arc and ion beam sputtering technique", vol. 258, pp. 6897-6901, 2012.
- [38] Zhang, Sun, Fu, Du, "Effect of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x thin films", *Thin Solid Films.* vol. 447–448, pp. 462-467, 2004.
- [39] Choi, Jang, Zhang, Kim, Park, "Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr-Si-N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 259, pp. 707-713, 2014.

- [40] Veprek, Argon, "Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites", *J. Vac. Sci. Technol. B*. vol. 20, pp. 650-657, 2002.
- [41] Chung, Chang, Chang, Liao, "Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti–Si–N thin films using magnetron reactive co-sputtering", *J. Alloy. Comp.* vol. 537, pp. 318-322, 2012.
- [42] Karlsson, Hultman, Sundgren, "Influence of residual stresses on the mechanical properties of TiC_xN_{1-x} ($x=0, 0.15, 0.45$) thin films deposited by arc evaporation", *Thin Solid Films*. vol. 371, pp. 167-177, 2000.
- [43] Yalamanchili, Forsén, Jiménez-Piqué, Johansson Jöesaar, Roa, Ghafoor, Odén, "Structure, deformation and fracture of arc evaporated Zr–Si–N hard films", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 258, pp. 1100-1107, 2014.
- [44] Nose, Deguchi, Mae, Honbo, *Surf. Coat. Technol.* "Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti–Si–N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering", vol. 174–175, pp. 261-265, 2003.
- [45] Watanabe, Sato, Nie, Ando, "The mechanical properties and microstructure of Ti–Si–N nanocomposite films by ion plating", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 169–170, pp. 452-455, 2003.
- [46] Ma, Ma, Xu, *Surf. Coat. Technol.* "Influence of Si content on Nano-structured Ti–Si–N films coated by pulsed-d.c. plasma enhanced CVD", vol. 184, pp. 182, 2004.
- [47] Vepřek, Reiprich, "A concept for the design of novel superhard coatings", *Thin Solid Films*. vol. 268, pp. 64-71, 1995.
- [48] Vepřek, Haussmann, Reiprich, "Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 86–87, pp. 394-401, 1996.
- [49] Vaz, Rebouta, Goudeau, *Surf. Coat. Technol.* "Structural transitions in hard Si-based TiN coatings: the effect of bias voltage and temperature", vol. 146–147, pp. 274-279, 2001.
- [50] Martinez, Sanjinés, Banakh, Lévy, "Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrN_y and Cr_{1-x}Si_xN_{1.02} thin films", *Thin Solid Films*. vol. 447–448, pp. 332-336, 2004.
- [51] Goldfarb, Pelleg, Zevin, Croitoru, "Lattice distortion in thin films of IVB metal (Ti, Zr, Hf) nitrides", *Thin Solid Films*. vol. 200, pp. 117-127, 1991.
- [52] Han, Myung, Lee, "Microstructure and mechanical properties of Ti–Ag–N and Ti–Cr–N superhard nanostructured coatings", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 174–175, pp. 738-743, 2003.
- [53] Wang, Shu, Guo, Huang, "Structural, tribological and antibacterial activities of Ti–Cu–N hard coatings prepared by plasma surface alloying technique", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 235, pp. 235-240, 2013.
- [54] de los Arcos, Oehlafen, Aebi, Hefti, Düggelin, "Preparation and characterization of TiN–Ag nanocomposite films", *Vacuum*. Vol. 67, pp. 463-470, 2002.
- [55] Ivanov, Koval, Krysina, "Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 207, pp. 430-434, 2012.
- [56] Wang, Zhao, Yu, Xiao, Li, "Deposition, structure and hardness of Ti–Cu–N hard films prepared by pulse biased arc ion plating", *Vacuum*. Vol. 86, pp. 415-421, 2011.
- [57] Rahmati, "Reactive DC magnetron sputter deposited Ti–Cu–N nano-composite thin films at nitrogen ambient", *Vacuum*. Vol. 85, <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0042207X/85/9> pp.853, 2011.
- [58] Tian, Zhang, Ma, Zhu, Tang, "Influence of substrate rotation speed on the structure and mechanical properties of AlTiN/CrN coatings", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 228, pp. S228-S232, 2013.
- [59] He, Setsuhara, Shimizu, Miyake, "Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 137, pp. 38-42, 2011.
- [60] Zeman, Čerstvý, Mayrhofer, "Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings", *Mater. Sci. Eng. A*. vol. 289, pp. 189-197, 2000.
- [61] Khamseh, Nose, Kawabata, Saiki, "Effect of Deposition Conditions on the Structure and Properties of CrAlN Films Prepared by Pulsed DC Reactive Sputtering in FTS Mode at High Al Content", *Mater. Trans.* Vol. 49, pp. 2082-2090, 2008.
- [62] Khamseh, PhD thesis, University of Toyama (JAPAN) (2009)
- [63] Hirai, Suzuki, Suematsu, "Mechanism of hardening in Cr-Al-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A*. vol. 21, pp. 947-954, 2003.
- [64] Wahlström, Hultman, Sundgren, Adibi, "Crystal growth and microstructure of polycrystalline $Ti_{1-x}Al_xN$ alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering", *Thin Solid Films*. vol. 235, pp. 62-70, 1993.
- [65] Ikeda, Satoh, "Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti–Al–N system prepared by the cathodic arc ion plating method", *Thin Solid Films*, vol. 195, pp.99-110, 1991.
- [66] Kimura, Hasegawa, Yamada, Suzuki, "Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of $Ti_{1-x}Al_xN$ films", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 120, pp. 438-441, 1999.
- [67] Matsui, Hiratani, Nakamura, "Formation and oxidation properties of (Ti,Al)N thin films prepared by DC reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*.vol. 20,pp. 605-611, 2002.
- [68] Kimura, Kawate, Hasegawa, Suzuki, "Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films", *Surf. Coat. Technol.* vol. 169, pp. 367-371, 2003.
- [69] Barshilia, Selvakumar, "A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 201, pp. 2193-2201, 2006.
- [70] Zhou, Makino, Nose, Nogi, "Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering", *Thin Solid Films*. vol. 339, pp. 203-209, 1999.
- [71] Veprek, Reiprich, Shizhi, "Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system", *Appl.Phys.Lett.* vol. 66, pp. 2640-2642, 1995.