



* khamseh-sa@icrc.ac.ir

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

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 گسترده به عنوان پوشش‌هایی سخت با مقاومت سایشی بالا بر سطح قطعات متنوعی نظیر ابزارهای برشی و شکل‌دهی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. شاخص‌ترین عضو این گروه از پوشش‌ها TiN می‌باشد. گزارشات اولیه از تهیه و ارزیابی این پوشش، خواص فوق‌العاده‌ای 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 شده 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 دهنده‌ی مقاومت اکسایش بالاتر، چقرمگی بالاتر و خواص مکانیکی بهتر آن‌ها، در مقایسه با پوشش TiN بود. سپس به منظور عملکرد بهتر این پوشش‌های سرامیکی نیتریدی، عناصر آلیاژی مختلف به این پوشش‌ها اضافه شدند که نتایج قابل ملاحظه‌ای در بهبود عملکرد این پوشش‌ها در بر داشت. 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 ویژه‌ای را ایفا می‌کنند و به محض معرفی آن‌ها به صنعت، این گروه از پوشش‌های محافظ توجه زیادی را به خود جلب کردند. در ابتدا گزارشات مهمی در مورد تهیه و خواص فوق‌العاده‌ی 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 گسترده‌ای در کل جهان گسترش یافت. اما علیرغم این که پوشش‌های سرامیکی TiN ، بسیاری از مشکلات مهندسی 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، چقرمگی 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 می‌شود که چقرمگی 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 چقرمگی شکست فوق العاده و چسبندگی بسیار خوب بر سطح فولاد است [11]. در ادامه این بهبود قابل ملاحظه‌ی 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 چقرمگی شکست می‌شود. در مقاله‌ی حاضر ریز ساختار و خواص پوشش‌های نانوساختار سرامیکی نیتریدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. تأثیرات 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 IV، V، VI، Cu، Ag و Al می‌باشند که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

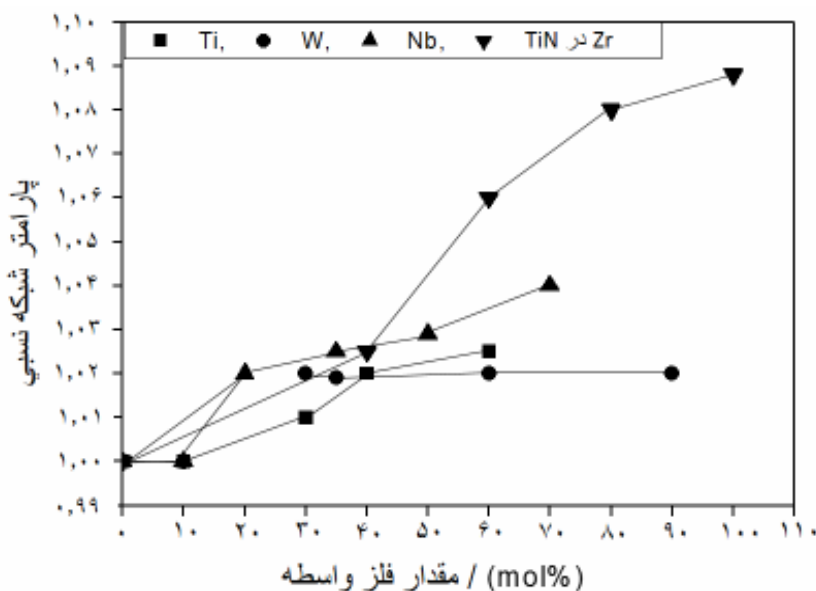
۲- بررسی تأثیرات اضافه کردن عناصر واسطه از گروه‌های IV، V، VI به پوشش‌های سرامیکی نیتریدی

نتایج تحقیقات مختلف در زمینه‌ی اضافه کردن عناصر آلیاژی از گروه‌های (IV، V و VI) به نیتریدهای هم‌گروهشان نشان می‌دهد که مقادیر تنش پسماند، نیتروژن موجود در پوشش‌ها و پارامتر شبکه‌ی پوشش‌ها تغییر می‌کند. زمانی که نیتریدهای فلزی از گروه‌های IV، V و VI با ساختار بلوری fcc، در حین لایه‌نشانی با یکی از عناصر هم‌گروه خود (IV، V و VI) آلیاژ می‌شوند، پارامتر شبکه‌ی نیترید میزبان یک تغییر خطی را نشان می‌دهد. تغییرات پارامتر شبکه‌ی CrN آلیاژ شده با عناصر مختلف از این گروه‌ها و تغییرات 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 IV، V و VI به سیستم‌های پوششی CrN و TiN ، فلزات اضافه شده جایگزین فلز واسطه‌ی میزبان موجود در ترکیب شده و پارامتر شبکه را تغییر می‌دهند. عوامل دیگری که باعث تغییر پارامتر شبکه‌ی پوشش‌های آلیاژ شده می‌شوند عبارتند از وجود تنش پسماند در پوشش‌ها و تغییر 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 تغییر می‌کند. بنابراین به عنوان مثال اگر پوشش‌ها به روش کندوپاش تهیه شوند و فشار نسبی نیتروژن در محفظه کندوپاش تغییر 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 نسبت W/Ti از ۰/۶۷-۰/۰۰، نسبت $N/(Ti+W)$ از ۱/۱ به ۰/۹ کاهش یافته، تنش کششی در سیستم افزایش یافته و دانسیته‌ی پوشش نهایی افزایش یافته است. در نهایت می‌توان گفت که تغییر در مقادیر تنش پسماند و نیتروژن موجود در پوشش‌ها در اثر جایگزینی فلز واسطه‌ی میزبان با عناصر آلیاژی، باعث تغییر پارامتر شبکه‌ی پوشش‌ها می‌شود [26].

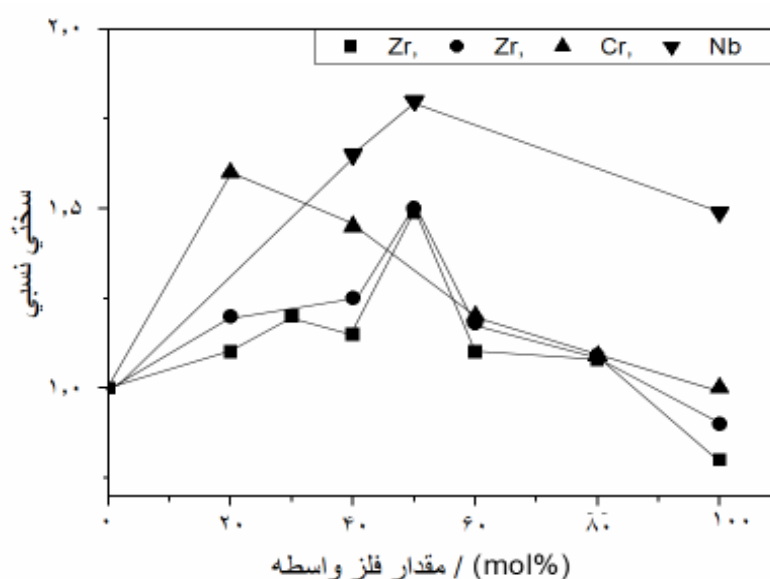
عامل دیگری که باعث تغییر پارامتر شبکه‌ی پوشش‌های سرامیکی نیتریدی در اثر اضافه شدن عناصر فلزی از گروه‌های IV، V و VI به ساختار آنها می‌شود شعاع اتمی عنصر فلزی اضافه شده است. همان طور که در شکل ۱ قابل مشاهده است رابطه‌ی منطقی بین تغییر پارامتر شبکه و شعاع اتمی عنصر فلزی میزبان و عنصر آلیاژی وجود دارد و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

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

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

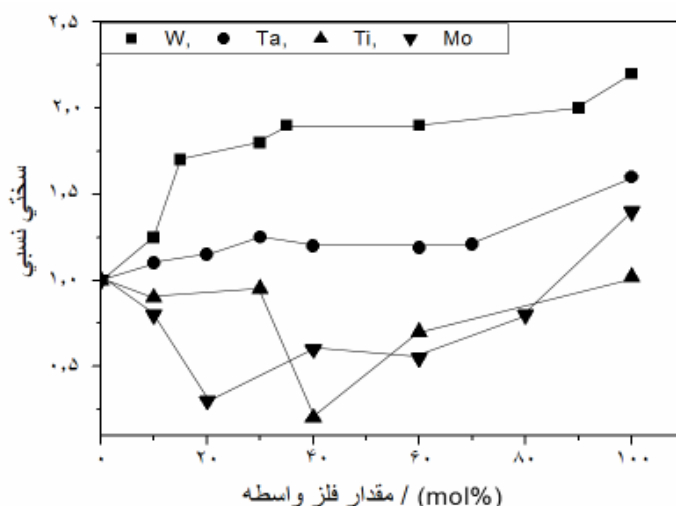


شکل ۱- تغییرات پارامتر شبکه ی پوشش CrN آلیاژ شده با عناصر مختلف و تغییرات پارامتر شبکه ی TiN آلیاژ شده با Zr [22-25].



شکل ۲- تغییرات سختی پوشش‌های 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 پوشش‌ها به شدت به نوع عنصر آلیاژی (T_M) وابسته است. شکل ۳ تاثیر عناصر مختلف آلیاژی از گروه‌های IV، V و VI بر سختی پوشش‌های Cr-T_M-N را نشان می‌دهد [30-35]. همان طور که مشاهده می‌شود رابطه‌ی مشخص و قابل تعریفی وجود نداشته و سختی پوشش‌ها بسته به نوع عنصر آلیاژی تغییر می‌کند. در مورد T_M=W, Ta، با افزایش مقدار T_M، سختی بطور پیوسته افزایش یافته و به سختی T_MN می‌رسد. در مقابل گزارش‌هایی وجود دارد که نشان می‌دهد وقتی T_M، Mo و Ti باشد سختی نیترید سه گانه (Cr-T_M-N) کمتر از نیترید دوگانه (CrN) خواهد بود [36].



شکل ۳- تغییرات سختی پوشش‌های Cr-TM-N با تغییر مقدار TM 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 ارائه شده در مقالات مختلف، در زیر آمده است:

۱- اضافه کردن Ta به CrN، باعث پهن تر شدن پیک‌های پراش اشعه‌ی ایکس می‌شود که می‌تواند دلیلی بر کاهش اندازه‌ی دانه‌ی پوشش‌ها باشد و منجر به افزایش سختی پوشش‌ها بر مبنای رابطه‌ی هال- پچ شود [33].

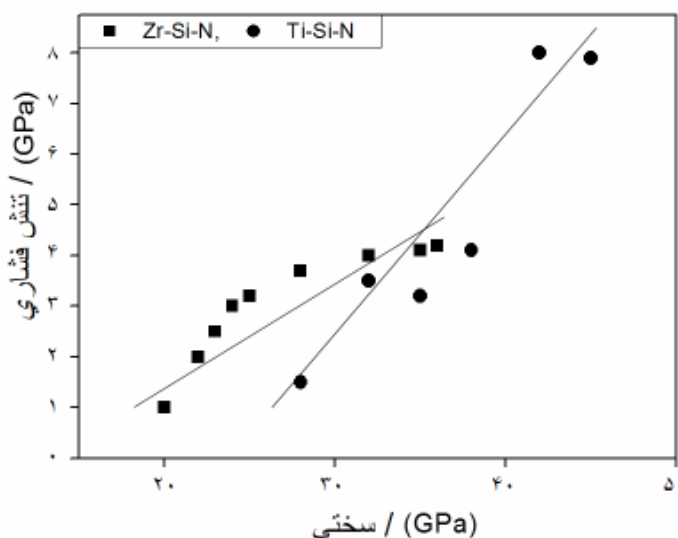
۲- در سیستم پوششی Cr-W-N، به نظر می‌رسد که چندین فاکتور بر افزایش سختی پوشش‌ها با افزایش مقدار W به سیستم پوششی CrN تاثیر داشته باشند [34,35]. اولین عامل موثر می‌تواند پارامترهای ساختاری باشد. با افزایش W به سیستم، چندین عامل ساختاری تغییر کرده است. اندازه‌ی دانه کاهش، تنش فشاری افزایش و دانسیته‌ی پوشش‌ها 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 قبلی که بر پایه ماهیت کووالانسی پیوندها می‌باشند تا حدودی قابل پذیرش به نظر می‌رسند. به عنوان مثال در سیستم‌های Cr-Mo-N، Cr-Ti-N، Cr-Nb-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 تاثیرات اضافه کردن Si به سرامیک‌های نیتریدی فلزات واسطه

عنصر دیگری که به وفور به نیتریدهای فلزات واسطه اضافه شده است Si می‌باشد و تاثیرات اضافه شدن آن بر خواص مکانیکی سیستم‌های TM-Si-N به کرات مورد بررسی قرار گرفته است. به جهت اهمیت بالای سیستم‌های پوششی TM-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 (TM) می‌باشد. گزارشات مختلف، تاثیرات مثبت اضافه شدن Si به سیستم TM-Si-N را بر خواص مکانیکی پوشش‌ها نشان داده‌اند [38-44]. بر اساس همین گزارشات، حداکثر سختی پوشش‌ها زمانی بدست می‌آید که مقدار Si موجود، در محدوده‌ی ۱۰-۶ درصد اتمی باشد [41]. مکانیزم‌های مختلفی به منظور توضیح این بهبود ارائه شده است که

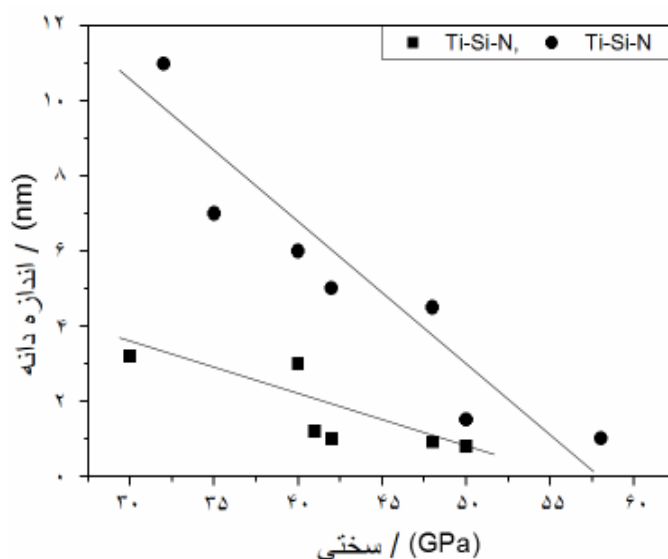
قابل قبول‌ترین آنها تشکیل ساختار نانوکامپوزیتی در سیستم پوششی است. بر مبنای این مکانیزم، در مقدار خاصی از Si، فاز آمورف Si_3N_4 شکل می‌گیرد و نانوکریستال‌های فاز TM-N در داخل این فاز آمورف قرار می‌گیرند بطوری که مرزخانه‌ها توسط این فاز آمورف احاطه می‌شوند. اما گزارشات دیگری نیز وجود دارند که ساختار نانوکامپوزیتی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



شکل ۴- رابطه‌ی بین سختی و تنش داخلی پوشش‌ها TM-Si-N [40-47].

در پوشش‌های Ti-Si-N ، افزایش سختی به کاهش اندازه‌ی دانه نسبت داده شده است (رابطه‌ی هال-پچ) (شکل ۵). اما ویچک و همکاران [48] گزارشی را در مورد پوشش‌های W-Si-N ارائه کرده‌اند که نشان می‌دهد رابطه‌ی هال-پچ برای تغییرات سختی پوشش‌های دارای اندازه دانه‌ی بزرگتر از ۱۰ نانومتر صادق است و در مقادیر کمتر از این مقدار به علت افزایش دانسیته‌ی مرزخانه‌ها 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 تنش داخلی و اندازه دانه‌ی 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 تنش داخلی سیستم شود. در سیستم‌های پوششی TM-Si-N ، مطالعات EXAFS و XRD 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 اداتم‌ها (adatom mobility) کمتر است محتمل‌تر می‌باشد [49]. منظور از قابلیت حرکت اداتم‌ها (adatom mobility)، انرژی و قابلیت حرکت اتم‌های رسیده بر سطح پوشش در حین لایه نشانی می‌باشد. به منظور بررسی تاثیرات قابلیت حرکت اداتم‌ها (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 بالاتر اداتم‌ها است، فاز 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 اداتم‌ها می‌باشد، هیچ جدایش فازی 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 Ti-Si در XAFS مورد تایید قرار گرفته است.



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

مارتینز و همکاران گزارش کردند که علت افزایش سختی در سیستم Ti-Si-N 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، نیتrideهای 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 نیتrideهای 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-Si-N با TM های مختلف گزارش شده است [38-47].

خلاصه‌ای از مکانیزم‌های مختلف ارائه شده در مقالات مختلف، جهت تغییرات مقادیر سختی پوشش‌های سرامیکی نیتride در اثر اضافه کردن عنصر Si، در ادامه آمده است:

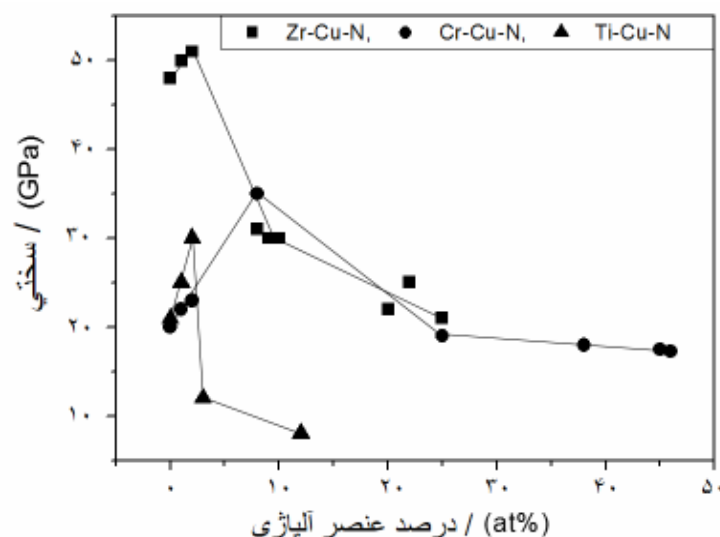
۱- تشکیل ساختار نانوکامپوزیتی در سیستم پوششی است. بر مبنای این مکانیزم، در مقدار خاصی از Si، جدایش فازی اتفاق افتاده و فاز آمورف Si_3N_4 شکل می‌گیرد و نانوکریستال‌های فاز TM-N در داخل این فاز آمورف قرار می‌گیرند بطوری که مرزدهانه‌ها توسط این فاز آمورف احاطه می‌شوند. این ساختار ویژه دانسیته‌ی مرزدهانه‌ای 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.

۲- رابطه‌ی مستقیمی بین تغییرات تنش داخلی و سختی پوشش‌های TM-Si-N گزارش شده است.

۳- ورود Si با ساختار بلوری پوشش سرامیکی نیتride (به عنوان مثال TiN) منجر به اعوجاج شبکه و کرنش شبکه‌ای در اثر شکل گیری محلول جامد می‌شود که در نهایت بر مقدار تنش داخلی سیستم پوششی تاثیر گذاشته و سختی آنرا تغییر می‌دهد.

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

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



شکل ۶- رابطه ی بین سختی و مقدار عنصر آلیاژی (مس) در پوشش های T_M-N [52-58].

همان طور که مشاهده می شود رابطه ی بین مقدار عنصر آلیاژی و سختی پوشش ها، مشابه سایر موارد مطالعه شده در مقاله حاضر است. با افزایش مقدار عنصر آلیاژی، سختی در ابتدا افزایش می یابد. اما در مقادیر بالای عنصر آلیاژی، سختی پوشش ها کم می شود. اما تفاوت این سیستم ها با سیستم های قبلی این است که حداکثر سختی در مقادیر کمتر از عنصر آلیاژی (کمتر از ۴ درصد اتمی) قابل دستیابی است. مراجع مختلف این تغییرات را با مکانیسم های مختلفی توضیح داده اند. به عنوان مثال هی و همکاران [59]، ادعا کردند که این افزایش سختی نتیجه ی اعوجاج شبکه در اثر ورود Cu به سیستم نیتريد فلز واسطه است. آن ها این ادعا را با نشان دادن یک جابجایی قابل ملاحظه ی پیک XRD در اثر ورود مقادیر کم Cu به سیستم، اثبات کردند در حالی که این جابجایی پیک، در پوشش های دارای مقادیر بالای Cu وجود نداشت. نقطه ی تغییر اعوجاج شبکه در اثر ورود Cu به سیستم، مطابق با نقطه ی آغاز کاهش سختی پوشش ها بود. هان و همکاران هم [52] اعوجاج شبکه ی پوشش های T_M-Cu-N را، علت ایجاد تنش داخلی در سیستم و افزایش سختی پوشش ها دانستند ولی ادعا کردند که این اعوجاج می تواند در اثر ورود Cu به سیستم و تشکیل محلول جامد باشد. لازم به ذکر است که اندازه ی دانه ی پوشش های حاوی مقادیر کم از Cu تغییر چندانی نداشت در حالی که در مقادیر بالای Cu، اندازه ی دانه پوشش ها به شدت کاهش یافت. در تعدادی از مطالعات هم، علت افزایش سختی را تشکیل ساختار نانو کامپوزیتی دانسته اند [56-58]. در نهایت در ادعایی که کاملاً در تناقض با پدیده ی هال-پچ بود زمان و همکاران [60] نشان دادند که در سیستم Zr-Cu-N، پوشش دارای بزرگترین اندازه ی دانه که فاز ZrN آن دارای جهت گیری ترجیحی (۱۱۱) می باشد بالاترین سختی را دارد.

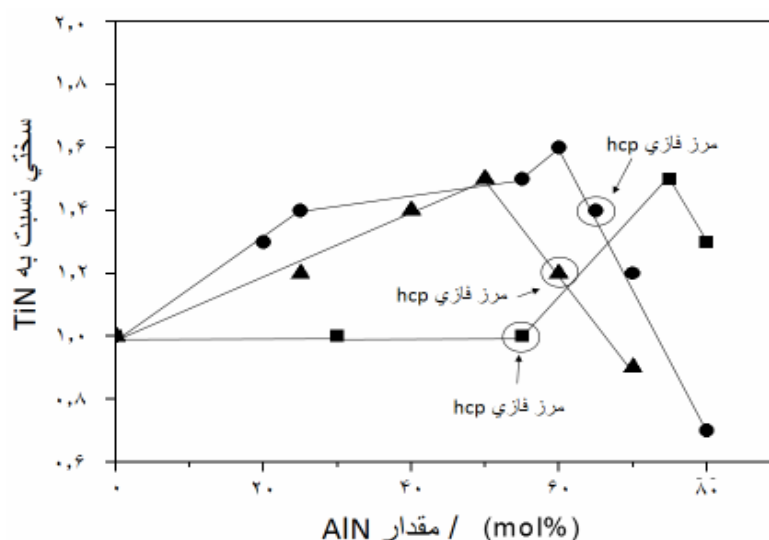
خلاصه ای از مکانیزم های مختلف ارائه شده در مقالات مختلف، جهت تغییرات مقادیر سختی پوشش های سرامیکی نیتريدی در اثر اضافه کردن عناصر با واکنش پذیری کم با نیتروژن، در ادامه آمده است:

- ۱- اعوجاج شبکه در اثر ورود عنصر با واکنش پذیری کم با نیتروژن، به سیستم نیتريد فلز واسطه و ایجاد تنش داخلی در سیستم پوششی.
- ۲- ورود عنصر آلیاژی با واکنش پذیری کم با نیتروژن به ساختار بلوری نیتريد میزبان و تشکیل محلول جامد.
- ۳- تشکیل ساختار نانو کامپوزیتی شامل نانوبلورهای نیتريدی 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 پوشش های سرامیکی نیتريدی

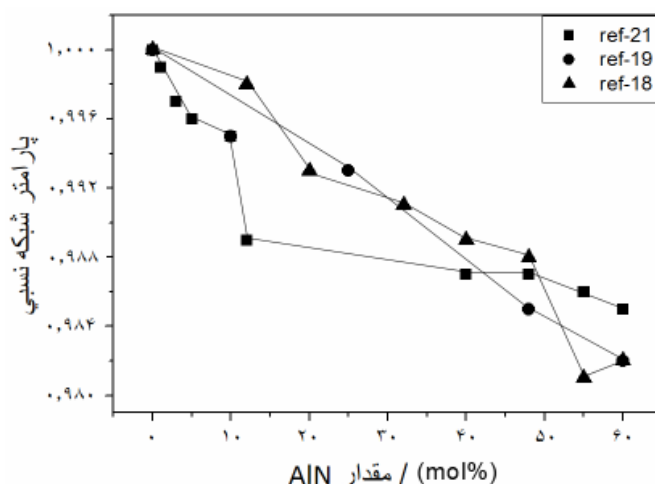
آلومینیم عنصر مهم دیگری است که به وفور به نیتريد های فلزات واسطه اضافه شده است. در بین نیتريد های سه گانه، سیستم های پوششی Ti-Al-N و Cr-Al-N دارای خواص مکانیکی خوب، خواص تربیولوژی خوب و مقاومت به سایش، اکسایش و

خوردگی خوبی می‌باشند 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]. همان‌طور که می‌دانیم عوامل متعددی چه به شکل مستقل و یا هم‌زمان، می‌توانند مقادیر سختی پوشش‌های نانوساختار را تغییر دهند. به عنوان مثال می‌توان به ساختار کریستالی و جهت‌گیری 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 fcc-NaCl- TiN، CrN 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 پهنای 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 hcp-wurtzite-AlN به عنوان فاز ثانویه جدا می‌شود و سختی پوشش‌ها افت شدیدی پیدا می‌کند [62, 63].



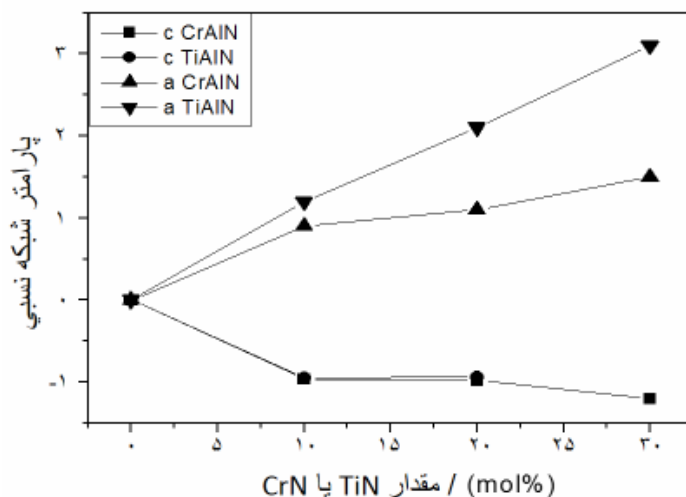
شکل ۷- سختی پوشش‌های Ti-Al-N بر اساس تغییر مقدار AlN موجود در پوشش‌ها [61-63].

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 می‌اشد (شکل ۸) [19, 20, 61-68]. هیرای و همکارانش تاثیر 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 (Ti / Cr)-N، دارای اندازه دانه‌ی بزرگتری بودند که در تضاد با رابطه‌ی هال-پچ بود. بنابراین توضیح افزایش سختی پوشش‌های (Ti or Cr)-Al-N 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 شکل‌گیری محلول جامد نسبت داده شد [68, 69]. به عنوان مثال، ژو و همکارانش افزایش سختی در اثر ورود Al به سیستم این پوشش‌ها را به افزایش انرژی کووالانسی پیوندها در اثر کاهش فواصل بین اتمی نسبت دادند [70]. انرژی بالاتر پیوندهای کووالانسی باعث ایجاد نیروهای بین اتمی قوی‌تر و بهبود سختی پوشش‌ها می‌گردد.



شکل ۸- تغییرات پارامتر شبکه پوشش‌های Ti-Al-N و Cr-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. همان طور 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 AlN خالص، بیشتر می‌شود (شکل ۹). گزارشاتی وجود دارند که در آنها ارتباطی بین مقادیر سختی این پوشش‌ها و شکل‌گیری فازهای مکعبی و هگزاگونال مشاهده نمی‌شود. به عنوان مثال در گزارش راج و همکاران، رابطه‌ای بین مقادیر سختی پوشش‌ها و تغییر مقدار فاز AlN مشاهده نشد بطوری که با تغییر ساختار پوشش‌ها از fcc-TiN به hcp-AlN سختی پوشش‌ها کاهش نیافت [58]. این گروه تغییرات سختی را به شکل‌گیری ساختار نانوکامپوزیتی در پوشش‌ها نسبت دادند و ادعا کردند که در مقادیر کم از فاز AlN، این فاز بصورت آمورف در پوشش‌ها وجود دارد و نانوبلورهای TiN را احاطه کرده است درحالی که در مقادیر بالا از فاز AlN، فاز TiN به شکل آمورف وجود دارد و نانوبلورهای AlN را احاطه کرده است. بر اساس تئوری وپچک 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 بر مبنای مقدار فاز fcc-TiN یا fcc-CrN موجود در پوشش‌ها [19, 20, 61-68].

خلاصه‌ای از مکانیزم‌های مختلف ارائه 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 نیتريد فلز واسطه و ایجاد تنش داخلی در سیستم پوششی.
- ۲- ورود عنصر Al به ساختار بلوری نیتريد میزبان و تشکیل محلول جامد و تغییر پارامتر شبکه.

۳- تشکیل ساختار نانو کامپوزیتی شامل نانوبلورهای TMN که در بستری آمورف از AIN قرار دارند.

۴- تغییر جهت گیری ترجیحی در اثر ورود عنصر آلیاژی به سیستم پوششی.

۶- نتیجه گیری

در مقاله حاضر، تاثیرات اضافه شدن عنصر سوم شامل عناصر واسطه از گروه‌های IV، V، VI، Si و 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 بهینه، 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-پیچ. 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 نیتريد فلزی میزبان و تفاوت شعاع اتمی عناصر، شبکه نیتريدی دچار اعوجاج می‌گردد. این اعوجاج منجر به ایجاد تنش داخلی در پوشش شده و همین تنش داخلی سختی پوشش را بهبود می‌بخشد.
- ۳- در تعدادی از این پوشش‌ها، با ورود فلز آلیاژی به ساختار بلوری نیتريد میزبان، این فلز تشکیل نیتريد داده و ماهیت پیوندها 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 نیتريدی را احاطه کرده و دانسیته مرزدانه‌ای را کاهش داده و منجر به افزایش سختی پوشش می‌شود.

به عنوان مثال در پوشش‌های نیتريد 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 تنش داخلی (۲) کرنش شکل گرفته در اثر شکل گیری محلول جامد (۳) تغییر ماهیت پیوندی با افزایش مقدار TM. در پوشش‌های نیتريد فلزی آلیاژ شده با Si و Cu، عامل اصلی افزایش سختی پوشش‌های نیتريد پایه، شکل گیری ساختار نانوکامپوزیتی بود. در موارد محدودی، مکانیسم افزایش سختی این گروه از پوشش‌ها هم با استفاده از تغییرات پارامتر شبکه، اندازه دانه و تنش پسماند قابل توضیح بود.

در نهایت می‌توان گفت که تغییرات ریزساختاری در اثر اضافه کردن عنصر سوم به پوشش‌های سرامیکی نیتريدی 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/S0921509389906825> 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] Jehn, Hofmann, Rückborn, "Morphology and properties of sputtered (Ti, Al)N layers on high-speed steel substrate as a function of deposition temperature and sputtering stmosphere", *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] Håkansson, 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. Technol.* 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, Oelhafen, 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.