

مشخصه‌های ساختاری سطح پوشش‌های $TiSiN$ و $TiSiCN$ به روش رسوب فیزیکی بخار قوس کاتدی

نوید مارچین، فخرالدین اشرفی‌زاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

(دریافت مقاله: ۹۷/۱۱/۰۹ - پذیرش مقاله: ۹۸/۰۲/۲۰)

چکیده

رایج‌ترین روش صنعتی تولید پوشش‌های سخت نیتریدی فرایند رسوب فیزیکی بخار قوس کاتدی است و یکی از عیوب این فرایند ایجاد ذرات میکرو اندازه در پوشش است که برگرفته از مشخصات ذاتی قوس الکتریکی است. ذرات درشت اثرات منفی و مخربی بر زبری سطح، خواص تریبولوژیکی و مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی پوشش‌ها دارند و از این رو ریشه‌یابی و بررسی آنها اهمیت می‌یابد. در پژوهش حاضر مشخصه‌یابی و ارزیابی میکروذرات موجود در پوشش‌های سه‌جزئی $TiSiN$ و چهارجزئی $TiSiCN$ تولیدشده در مقیاس صنعتی روی زیرلایه فولادی انجام شده است. آزمون‌های طیف‌سنجی توزیع انرژی و پراش پرتو ایکس نشان داد که ترکیب شیمیایی پوشش‌های تولیدی در محدوده تعیین شده است و پوشش‌های $TiSiN$ و $TiSiCN$ ساختاری کامپوزیتی به ترتیب بر مبنای شبکه‌های کریستالی TiN و $Ti(C,N)$ دارند. بر اساس اندازه و توزیع میکروذرات توسط زبری-سنجی سطح، تصویر برداری میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و نرم افزار آنالیز تصویری، میکروذرات به سه گروه ترکیبی، کروی و پهن شده تقسیم‌بندی شد که بیشترین آنها از نوع کروی با اندازه میانگین یک میکرون بودند. آزمون‌های طیف‌سنجی توزیع انرژی نقطه‌ای و نقشه پرتو ایکس روی سطح پوشش‌ها برای ارزیابی ترکیب شیمیایی ذرات و ریشه‌یابی آن‌ها انجام گرفت. نتایج نشان داد تشکیل درشت ذرات از تارگت $Ti-20Si$ که به دلیل جدایش سیلیسیم در ساختار تارگت و پایین تر بودن دمای ذوب آن نسبت به تیتانیوم پدید می‌آید، با افزایش سیلیسیم نسبت به زمینه پوشش همراه است. منشأ اصلی بوجود آمدن این ذرات، ناهمگنی تارگت مورد استفاده همراه با تحرک زیاد قوس است. پوشش $TiSiCN$ به دلیل فشار بخار بالاتر در حین پوشش دهی، میکروذرات بیشتر و در نتیجه زبری سطح بیشتری را نسبت به پوشش $TiSiN$ تجربه می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پوشش نیتریدی، رسوب فیزیکی بخار، قوس کاتدی، درشت‌ذرات، $TiSiCN$ $TiSiN$

Surface Structural Characterization of $TiSiN$ and $TiSiCN$ Coatings Produced by Cathodic Arc Physical Vapor Deposition

Navid Marchin, Fakhreddin Ashrafizadeh

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 8415683111, Iran

(Received 29 January 2019, accepted 10 May 2019)

Abstract

Cathodic arc physical vapour deposition is considered the industrial process for production of nitride coatings, but it suffers from micro-sized particles due to inherent characteristics of electric arc. Macro-particles exert undesirable effects on surface roughness, tribological properties, corrosion and oxidation resistance and, therefore, must be controlled. In the present study, these particles have been characterized and evaluated in three-component, $TiSiN$, and four-component, $TiSiCN$, coatings deposited on steel substrate in an industrial process. Energy dispersive spectrometry and X-ray diffraction indicated that chemical composition of the coatings were in the nominal ranges and $TiSiN$ and $TiSiCN$ had composite structures based on TiN and $Ti(C, N)$ crystal lattices, respectively. According to the size and distribution of micro-particles, their roughness and morphology by field emission scanning electron microscopy, together with Image analysis, the particles were classified into three groups; most of them were spherical with an average diameter of 1 micron. EDS and X-ray mapping on the surface of coatings were carried out to assess the chemical composition and origin of the particles. The results revealed that increasing silicon content of the particles, as compared to the coating matrix, was associated with the formation of the particles from cast $Ti-20Si$ target due to separation of Si in the microstructure and the lower melting temperature of silicon compared to titanium. The dominant cause in the formation of macro-particles is the heterogeneity of the target material together with the arc mobility; $TiSiCN$ coating, with higher vapour pressure during deposition, experienced more particles and a higher roughness than $TiSiN$ coating.

Key words: Nitride coatings, Physical vapor deposition, Cathodic arc, Macro-particles, $TiSiN$, $TiSiCN$.

E-mail of Corresponding author: navidmarchin@yahoo.com.

مقدمه

تخلیه ذرات مذاب یا جامد توسط شوک حرارتی و اثرات هیدرودینامیک در نقطه ذوب روی سطح زیرلایه تشکیل می‌شود [۷]. تعداد و اندازه میکروذرات به دمای ذوب و فشار بخار مواد کاتد و تحرک قوس وابسته است. ذرات بزرگ (قطر حدود ۱۰ میکرون به بالا) در مواد نقطه ذوب پایین و تحرک قوس کم تشکیل می‌شود، درحالی‌که ذرات کوچک (قطر حدود ۱ میکرون به پایین) در مواد نقطه ذوب بالا و تحرک زیاد قوس پدید می‌آیند. اکثر میکروذرات با زاویه‌هایی بیشتر از ۶۰ درجه نسبت به سطح دیده شده‌اند و قبل از برخورد با سطح قطعه دارای سرعتی بین ۲۵۰ تا ۳۵۰ متر بر ثانیه هستند. تعداد و اندازه میکروذرات برای مواد نقطه ذوب پایین، با جریان کاتدی بالا و دمای بالای کاتد افزایش می‌یابد. تعداد میکروذرات را می‌توان با کاهش جریان قوس، افزایش فاصله منبع تا زیرلایه و استفاده از یک میدان مغناطیسی هم محور برای افزایش پلاسما کاهش داد [۲ و ۸].

در زمینه میکروذرات تاکنون تحقیقات نسبتاً کمی انتشار یافته است. اخیراً در پژوهشی تأثیر این ذرات بر خواص تریبولوژیکی از دو جنبه زیان آور ذکر شده است؛ ایجاد محل‌های مناسب برای ترک‌های برشی و تولید براده ساینده بین دو سطح در حال سایش [۴]. سباستیانی^۸ و همکارانش [۹] نیز اثر میکروذرات را روی تنش پسماند پوشش بررسی کردند و نشان دادند تفاوت چشمگیری بین تنش پسماند اندازه‌گیری شده در سطح نزدیک به میکروذره و سطح بدون نقص وجود دارد. ماکروذرات باعث تغییراتی در جهت‌گیری کریستالی نیز می‌شوند. پتکف و همکارانش [۶] نیز نشان دادند حضور میکروذرات زبری سطح را تغییر داده که به صورت مستقیم بر ضریب اصطکاک تأثیر می‌گذارد. با رهاشدن این ذرات در مسیر سایش، اگر ذرات از ماده نرم باشد سطح پوشش به عنوان ساینده عمل خواهد کرد و اگر از ماده سختی باشد، زبری بر نوسانات ضریب اصطکاک تأثیر می‌گذارد. در پژوهشی دیگر، نقش درشت‌ذرات بر فرسایش حفره‌ای قطعات فولاد تندبر پوشش‌دار مورد تحقیق قرار گرفته است. در این پژوهش که پوشش

رایج‌ترین روش اعمال پوشش‌های سخت نیتریدی رسوب فیزیکی بخار است که در آن ماده از یک منبع جامد یا مایع به حالت اتم یا مولکول تبخیر می‌شود و بخار در محیط خلأ، گاز فشار پایین و یا پلاسما زیرلایه را در برمی‌گیرد [۱]. رسوب‌گذاری فیزیکی بخار از لحاظ نوع فرایند تبخیر، به چهار دسته اصلی خلأ^۱ (ساده)، پراکنش^۲، قوس کاتدی^۳ و یونی^۴ تقسیم می‌شود. در فرایند قوس کاتدی از قوس الکتریکی ولتاژ پایین و جریان بسیار بالا برای تبخیر از سطح کاتد (تارگت) استفاده می‌شود. در این روش بخارات بسیار یونیزه هستند و معمولاً تحت ولتاژ بیاس متصل به زیرلایه ذرات یونیزه شتاب می‌گیرند [۲].

روش قوس کاتدی به منظور اعمال پوشش‌های سخت به دلیل فواید ذاتی، مانند نرخ بالای رسوب‌گذاری، چسبندگی خوب به زیرلایه و داشتن صرفه اقتصادی، علاقه صنعت را به خود جلب کرده است. اما یکی از بزرگترین عیوب این فرایند بوجود آمدن ذرات میکرو اندازه ذوب شده در پوشش است که برگرفته از مشخصات ذاتی قوس کاتدی است. از واژه‌های متفاوتی در منابع جهت اشاره به این پدیده از جمله ماکروها^۵، ذرات^۶ و قطرات^۷ استفاده شده است [۲]. میکروذرات اثرات منفی و مخربی بر زبری سطح، خواص تریبولوژیکی و مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی دارند [۳-۶]. از این رو ریشه‌یابی و بررسی این ذرات در این روش پوشش‌دهی اهمیت می‌یابد.

در روش قوس کاتدی درصد بیشتر مواد جدا شده از کاتد بخارات اتمی است اما مقداری از این مواد به صورت قطره مذاب یا ذرات نیمه ذوب است. درشت‌ذرات از طریق

^۱. Vacuum deposition

^۲. Sputter deposition

^۳. Cathodic arc

^۴. Ion plating

^۵. Macros

^۶. Particles

^۷. Droplets

^۸ Sebastiani

روش تحقیق

انتخاب و آماده‌سازی زیرلایه

نوعی فولاد ابزار سردکار به عنوان زیرلایه انتخاب شد؛ فولاد 1.2080 که به فولاد SPK یا X210Cr12 نیز معروف است، از دسته فولادهای ابزاری سردکار محسوب می‌شود که حاوی مقادیر زیاد عناصر کربن و کروم است و علاوه بر مقاومت در برابر سایش چسبان و سایش خراشان، استحکام فشاری بالا و پایداری ابعادی مطلوبی دارد. فولاد ابزار سرد کار به دلیل داشتن ویژگی‌های ذکر شده عمدتاً در قالب‌های شکل‌دهی و ساخت ابزار استفاده می‌شود. فولاد 1.2080 دارای کاربید کروم اولیه خشن است که تا دمای حدود ۹۷۰ درجه سانتی‌گراد حل نمی‌شود. درصد بالای عناصر کربن و کروم، این فولاد را قادر می‌سازد تا سختی ثانویه داشته باشد. در فولادهای ابزار می‌توان با افزایش مارتنزیت سختی آن را افزایش داد [۸ و ۹].

نمونه‌های زیرلایه با اندازه‌های مختلف جهت انجام آزمون - های مربوطه تهیه شدند. به منظور افزایش سختی زیرلایه نمونه‌ها ابتدا تحت عملیات حرارتی سخت‌کاری قرار گرفتند. پس از آن برای از بین بردن تنش‌های ایجاد شده در نمونه‌ها، عملیات بازگشت انجام شد تا ساختاری متشکل از مارتنزیت تمپر شده حاوی کاربید داشته باشد. پس از عملیات حرارتی، جهت حذف لایه دکربوره، از سطح نمونه‌ها به اندازه ۱ میلی‌متر توسط سنگ مغناطیس باربرداری شد. ترکیب شیمیایی زیرلایه توسط آزمون کوانتومتری انجام شد؛ نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است و مشاهده می‌شود تطابق قابل قبولی با محدوده استاندارد دارد. سختی نمونه‌ها توسط دستگاه سختی سنجی بهلر^۱ مدل MICROMET 5101 با بار ۱۰۰ گرم اندازه - گیری شد. قبل از عملیات پوشش، نمونه‌ها توسط سنباده - های الماسی تا ۱۲۰۰ پولیش و شستشو داده شد.

پوشش‌دهی نمونه‌ها

پوشش‌های اصلی مورد مطالعه در این پژوهش شامل

رایج TiN به روش قوس کاتدی بررسی شده است، بیان شده که اکثر میکروذرات در مرحله پیش از پوشش اصلی که مرحله تبخیر عنصر تیتانیم است، بوجود می‌آیند. این عیوب به سه دسته تقسیم شده‌اند؛ اول میکروذراتی که در پوشش جای گرفته و روی سطح پوشش برآمدگی، مانند قطره دفن شده، پدید می‌آورند. نوع دوم قطره‌های مخروطی هستند که یک شکاف دایره‌ای دور آن‌ها را احاطه کرده است و نوع سوم حفره‌هایی است که پس از جدا شدن میکروذرات از سطح پوشش، به دلیل پیوند ضعیف، بوجود آمده‌اند. نقش مهم این عیوب بر مقاومت به فرسایش حفره‌ای مشخص گردیده و نشان داده شده است برای فرسایش حفره‌ای مخرب‌ترین عیب، حفره‌های بوجود آمده در سطح پوشش است [۱۰].

پرکاربردترین پوشش‌های نیتریدی رسوب فیزیکی بخار، معمولاً بر پایه پوشش‌های TiN یا CrN تولید می‌شوند [۱۱]. به منظور رسیدن به سختی بیشتر همراه با پایداری حرارتی پوشش سه تایی $TiAlN$ ، بخشی از عنصر آلومینیوم را با سیلیسیم جایگزین کردند. پوشش‌های چهارتایی با هدف ارتقای خواص پوشش‌های سه‌تایی تولید شدند [۱۲-۱۴]. در دهه‌ی ۹۰ میلادی پوشش $TiSiN$ به دلیل سختی بالا و خصوصیات خوب دیگر توجه صنعت را به خود جلب کرد. پس از آن پوشش $TiSiCN$ با اضافه کردن کربن به پوشش $TiSiN$ به منظور بهبود خواص سایشی، با حفظ خواص مکانیکی، در صنعت توسعه یافت؛ به‌طورکلی پوشش $TiSiCN$ با سختی بالا و ضریب اصطکاک کم شناخته شده است [۱۱].

پژوهش‌های قبلی نشان می‌دهد حضور میکروذرات روی سطح، تعداد، اندازه و جنس آنها تأثیر بسزایی بر خواص قطعات پوشش‌دار دارد. از این‌رو ریشه‌یابی، شناسایی و ارزیابی این ذرات در مهندسی سطح اهمیت می‌یابد. هدف از پژوهش حاضر مشخصه‌یابی و ارزیابی درشت‌ذرات بوجود آمده در پوشش‌های صنعتی سه جزئی $TiSiN$ و چهار جزئی $TiSiCN$ روی زیرلایه فولادی است.

^۱ Buehler

مشخصه‌یابی پوشش‌ها

به منظور بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها طیف‌سنجی توزیع انرژی، همراه با مطالعات میکروسکوپی الکترونی روبشی، در مقیاس میکرونی انجام شد. درصد عناصر موجود در پوشش‌ها از سطح آن و به صورت ناحیه‌ای و نقطه‌ای (روی زمینه پوشش و انواع میکروذرات به وجود آمده روی سطح آن) اندازه‌گیری شدند. همچنین با هدف مطالعه بهتر توزیع عناصر، در سطح پوشش، آنالیز نقشه پرتو ایکس انجام گرفت. جهت مطالعات کریستالی پوشش‌ها، فازهای تشکیل شده و اندازه‌گیری تنش پسماند از پراش پرتو ایکس با اندازه گام 0.05° درجه توسط دستگاه فیلیپس مدل X'pert استفاده شد. آزمون‌ها با استفاده از پرتو $Cu(K\alpha)$ ، ولتاژ 40 کیلووات، جریان 30 میلی‌آمپر در محدوده زاویه روبشی (2θ) صفر تا 90 درجه انجام یافت و از نرم‌افزار X'pert HighScore Plus با پایگاه داده PDF2 برای تحلیل نتایج استفاده شد. علاوه بر آن، میزان جابجایی خطوط پراش تعیین گردید تا فازیابی با دقت بیشتری انجام گیرد [۱۵]. اندازه‌گیری تنش پسماند پوشش‌ها نیز به روش $\sin^2\psi$ با استفاده از پیک (220) ساختارهای کریستالی $Ti(C, N)$ و TiN برای هر دو پوشش انجام شد.

$TiSiCN$ و $TiSiN$ هستند که با لایه‌های میانی $TiAlN$ و TiN/CrN حمایت می‌شوند. روش صنعتی رسوب فیزیکی بخار قوس کاتدی به دلیل مزایای این روش از جمله نرخ بالای رسوب‌دهی انتخاب شد. قبل از اعمال پوشش، ابتدا نمونه‌ها توسط محلول فلزایی چربی‌زدا و اتانول شستشو شدند. به منظور تمیزکاری و از بین بردن لایه اکسیدی سطح زیرلایه‌ها قبل از پوشش‌دهی، فرایند کندوپاش توسط یون‌های گاز آرگون به مدت 45 دقیقه روی سطح نمونه‌ها انجام گرفت. پس از قراردادن نمونه‌ها در محفظه، ولتاژ بایاس 350 -ولت به آن‌ها اعمال شد تا تمیزکاری پراکنشی انجام شود و دمای نمونه‌ها به 280 تا 380 درجه سانتی‌گراد و فشار محفظه به 10^{-5} میلی‌بار برسد. سپس فشار محفظه به 10^{-4} میلی‌بار رسید و قوس الکتریکی با جریان 100 آمپر جهت تبخیر تارگت‌های Ti ، $Ti-20Si$ و $Ti-67Al$ ، Cr به صورت دیسک‌هایی به قطر 100 میلی‌متر فعال شد. به منظور اعمال پوشش‌های نیتریدی گاز نیتروژن و برای پوشش $TiSiCN$ ، گازهای نیتروژن و متان به نسبت $1:1$ درون محفظه دمیده شد. مدت زمان تبخیر برای رسوب پوشش‌های TiN/CrN ، $TiSiCN$ یا $TiSiN$ به ترتیب با نسبت‌های $4:2:1$ صورت گرفت.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد 1.2080 (برحسب درصد وزنی)

عنصر	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	V	Fe
کوانتومتری	۲/۱	۰/۱	۰/۳۸	۹/۸	۰/۲۱	<۰/۵	۰/۳	بقیه
استاندارد ASTM	۲-۲/۳۵	۰/۱-۰/۶	۰/۱-۰/۶	۱۱-۱۳	<۰/۷۵	<۱	<۱	بقیه

روش آزمون میکروفروروش و استفاده از مدل‌های موجود در منابع سختی واقعی پوشش‌ها تخمین زده شد [۱۶-۲۱]. برای استفاده از مدل $L-P^1$ ، آزمون سختی سنجی در دو بار 1 و 2 نیوتون (100 و 200 گرم) و برای هر بار تعداد 20 آزمون انجام گرفت و سختی پوشش‌ها با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

در این پژوهش به دلیل ضخامت نسبتاً کم پوشش‌ها (تقریباً 4 میکرون) ابتدا آزمون نانوفروروش روی سطح نمونه‌ها انجام گرفت. به دلیل وجود میکروذرات روی سطح پوشش، دو مشکل زبری سطح و ناهمگنی میکروساختاری برای آزمون نانوسختی وجود داشت. همین امر باعث شد از این آزمون نتیجه قابل قبولی بدست نیاید. بنابراین به

¹ Lesage and Pertuz

جدول ۲. ترکیب شیمیایی پوشش‌های $TiSiN$ ، $TiSiCN$

ترکیب شیمیایی (%)				نمونه‌ها
N	C	Si	Ti	
۱۳/۴	۲۰/۶	۳/۷	۶۲/۳	$TiSiCN$
۴۴/۵	-	۳/۹	۵۱/۶	$TiSiN$

نتایج پراش پرتو ایکس پوشش‌های $TiSiCN$ و $TiSiN$ به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ آمده است. در الگوی پوشش $TiSiCN$ پیک‌های Ti و $Ti(C,N)$ و در الگوی پوشش $TiSiN$ پیک TiN رؤیت شد. هیچ پیکی از ترکیبات عنصر Si مثل SiC ، Si_3N_4 و $TiSi$ در الگوی پراش پوشش‌های سیلیسیم‌دار مشاهده نشد؛ بنابراین طبق مطالعات انجام گرفته، می‌توان انتظار داشت سیلیسیم در پوشش تشکیل فاز آمورف داده باشد که با تحقیقات قبلی توافق دارد [۲۲-۲۶]. لی^۱ و همکارانش [۲۷] فاز آمورف پوشش $TiSiCN$ را توسط آزمون XPS^2 ، Si_3N_4 و SiC شناسایی کرده و به دلیل عدم وجود ترکیبات Si در نتایج آزمون XRD حضور کامل سیلیسیم و بطور جزئی کربن را در فاز آمورف اعلام کرده‌اند. گزارش شده است [۲۸] که با افزایش دمای رسوب‌دهی در محدوده ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد فاز Ti_5Si_3 در نتایج پراش پرتو ایکس برای پوشش $TiSiN$ شناسایی شده است؛ بنابراین می‌توان گفت مهم‌ترین عامل تشکیل فاز آمورف پایین بودن دمای پوشش‌دهی است، زیرا دما به قدری بالا نیست که تمام اتم‌ها بلوری شده و کریستال‌ها بطور کامل تشکیل شوند. نتایج پراش پرتو ایکس پوشش $TiSiCN$ فاز تیتانیم را نیز آشکار نمود. میکروذرات از تارگت به صورت مذاب یا نیمه ذوب به سمت زیرلایه پرتاب می‌شود. بخش عمده‌ای از این ذرات را تیتانیم تشکیل داده است و نیتروژن تنها فرصت نیتریده کردن پوسته نازکی از ذرات درشت را دارد. یکی از مهم‌ترین عوامل به وجود آمدن میکروذرات میزان

$$A. H_f^2 + B. H_f + C = 0$$

$$\begin{cases} A = f^2 \cdot (f - 1), \\ B = (-2f^3 + 2f^2 - 1) \cdot H_s + (1 - f) \cdot H_c, \\ C = fH_cH_s + f^2 \cdot H_s^2 \cdot (f - 1) \end{cases} \quad (1)$$

در این رابطه H_f سختی پوشش، H_s سختی زیرلایه، H_c سختی کامپوزیت و f تابعی از نسبت ضخامت پوشش به قطر اثر سختی است. باید توجه نمود که منظور از سختی کامپوزیت سختی اندازه‌گیری شده پوشش همراه با اثر زیرلایه است.

زبری سطح نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی توسط دستگاه زبری‌سنج دیجیتال Mitutoyo مدل SJ-210 و برای هر سری پوشش تعداد ۱۰ آزمون در جهات مختلف، انجام شد. برای دستیابی به تصاویری با کیفیت مطلوب، نمونه‌هایی که جهت مطالعه مقطع پوشش آماده شدند، پس از ماند گرم، با سنباده ۳۰۰۰ الماسی و پس از آن توسط پارچه نمدی پولیش شدند. نمونه‌ها جهت بررسی با میکروسکوپ الکترونی ابتدا پوشش چند نانومتری طلا داده شد. مطالعات میکروساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل فیلیپس XL30 و گسیل میدانی انجام گرفت و تصاویر در شرایط آشکارسازی الکترون‌های ثانویه و برگشتی تهیه شدند. ضخامت پوشش‌ها از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی و توسط نرم‌افزار ImageJ اندازه‌گیری شد.

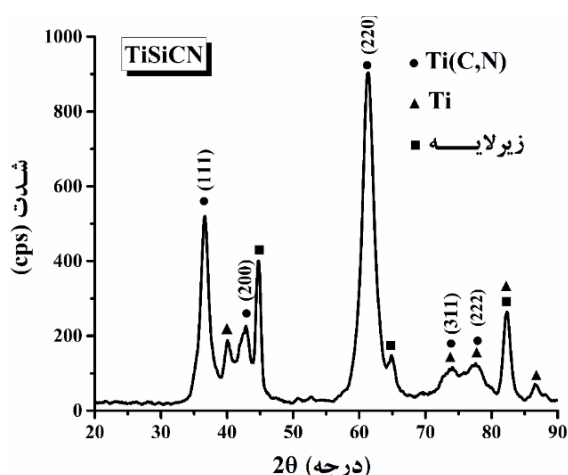
تحلیل یافته‌های آزمایشگاهی

ترکیب شیمیایی و ساختار پوشش‌ها

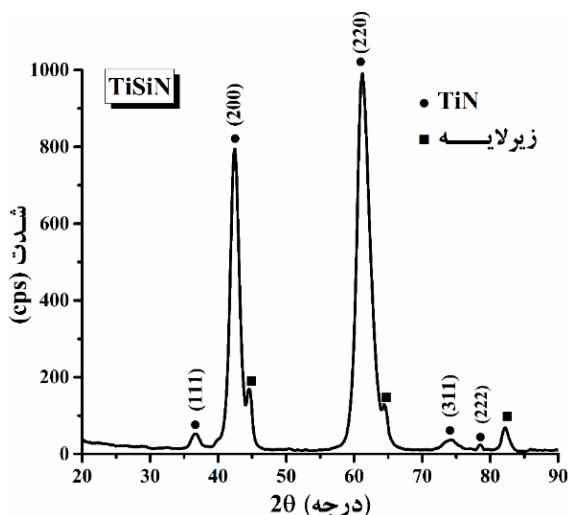
جدول ۲ ترکیب شیمیایی دو پوشش $TiSiCN$ و $TiSiN$ را نشان می‌دهد. مقادیر عناصر C و Si در پوشش‌ها مطابق مقادیر بهینه بدست آمده در پژوهش‌های قبلی است [۱۱]، [۲۲-۲۴].

^۱ Li

^۲ X-ray Photoelectron Spectroscopy



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش $TiSiCN$



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش $TiSiN$

جدول ۳. مقادیر تنش پسماند پوشش‌ها

$TiSiN$	$TiSiCN$	پوشش
-۹/۵	-۳/۴	مقدار تنش پسماند (GPa)

میانگین سختی برای زیرلایه ۷۰۳ ویکرز بدست آمد. برای بدست آوردن سختی پوشش از نتایج سختی سنجی میکرو، مدل L-P به دلیل جامع‌تر بودن نسبت به سایر مدل‌ها، سادگی و مهم‌تر اینکه در خصوص پوشش‌های نیتریدی

تحرك قوس روی تارگت است؛ با افزایش فشار گاز محفظه، تحرك قوس بیشتر می‌شود که نتیجه آن بیشتر شدن میکروذرات روی سطح است [۲]. از طرف دیگر در رسوب‌دهی پوشش $TiSiCN$ ، فشار گاز به دلیل حضور گاز متان در محفظه بیشتر است، در نتیجه تحرك قوس روی سطح تارگت افزایش یافته و ذرات بیشتر و بزرگ‌تری روی سطح پوشش بوجود آمده است. بنابراین در نتایج آنالیز XRD پوشش $TiSiCN$ پیک‌های تیتانیم مشاهده می‌شود.

مطابق یافته‌های پراش پرتو ایکس و نتایج بدست آمده توسط محققین دیگر، می‌توان گفت پوشش‌های $TiSiCN$ و $TiSiN$ ساختار کامپوزیتی به ترتیب با ساختار کریستالی TiN و $Ti(C,N)$ با پارامتر شبکه به ترتیب $۴/۲۷۷$ و $۴/۲۸۵$ آنگستروم تشکیل داده‌اند. در نتایج XRD از لایه‌های میانی پوشش‌ها پیک مشاهده نشد؛ دلیل این امر کم بودن ضخامت این لایه‌ها و هم‌پوشانی پیک‌های مربوطه با پیک‌های قوی‌تر است.

تنش پسماند و سختی

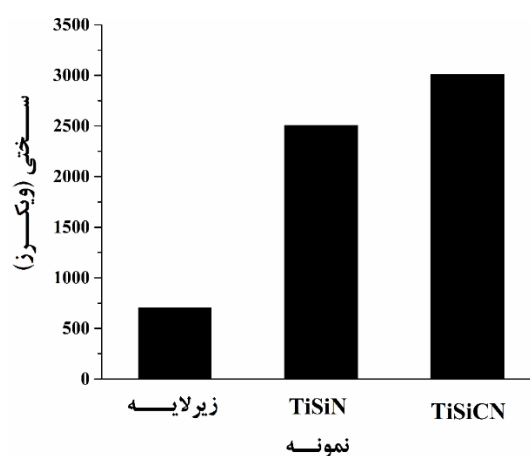
مقادیر تنش پسماند پوشش‌ها که با روش $\sin^2\psi$ اندازه‌گیری شد، در جدول ۳ آورده شده است. تنش فشاری پسماند در پوشش‌هایی که به روش قوس کاتدی تولید می‌شوند نسبتاً بالا است. اصلی‌ترین عامل ایجاد تنش پسماند فشاری نقص‌های اتمی بر اثر بمباران پراثری پوشش در حین رشد آن است. پوشش $TiSiN$ با ساختار کریستالی TiN تنش پسماند فشاری بیشتری نسبت به پوشش $TiSiCN$ دارد. کاهش تنش پسماند فشاری با اضافه شدن کربن به پوشش نیتریدی با مطالعات جانسون و همکارانش [۲۳] مطابقت دارد. حضور کربن موجب کاهش موانع نفوذ می‌شود، از این رو تنش پسماند فشاری پوشش $TiSiCN$ کمتر از پوشش $TiSiN$ است. تنش پسماند روی خواصی چون چسبندگی و سختی اثر دارد.

یافته‌اند. شکل ۶ تصویر الکترون برگشتی با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی ($FESEM^1$) از مقطع پولیش شده پوشش $TiSiCN$ را نشان می‌دهد. ضخامت لایه‌های تشکیل دهنده پوشش که شامل $0/6$ میکرون TiN/CrN ، $1/4$ میکرون $TiAlN$ و $2/2$ میکرون پوشش اصلی، $TiSiCN$ است در شکل دیده می‌شود. ضخامت کل پوشش $4/2$ میکرون است که با ضخامت برآورد شده لایه-ها مطابقت دارد. شایان ذکر است که نتایج اندازه‌گیری ضخامت‌ها هم برای پوشش $TiSiN$ و هم برای نواحی دیگر پوشش‌ها تکرارپذیری خوبی را نشان داد.

نواحی نقطه چین در ریزساختار شکل ۶ نشان می‌دهد که برخی میکروذرات در ضخامت پوشش دفن شده‌اند یا تشکیل آن‌ها از مراحل اولیه پوشش دهی آغاز شده است. بر این اساس، با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان میکروذرات را از لحاظ شکل و توزیع به ۳ دسته کلی تقسیم نمود؛ (الف) میکروذراتی که در مراحل اولیه یا حین پوشش دهی به وجود آمده‌اند؛ این دسته از ذرات یا در ضخامت پوشش دفن شده‌اند یا با اضافه شدن ذرات دیگر روی آن‌ها رشد کرده‌اند (میکروذرات ترکیبی). (ب) میکروذراتی که به صورت مجزا روی سطح پوشش نشسته‌اند؛ این گروه از ذرات معمولاً کروی شکل و دارای اندازه کوچک‌تری از دسته (الف) هستند. میکروذراتی که روی سطح (معمولاً به شکل بیضی) پهن شده‌اند دسته (ج) را تشکیل می‌دهند.

با استفاده از نرم‌افزار ImageJ و با فرض اینکه تمام میکروذرات به صورت کروی باشند، می‌توان توزیع آن‌ها بر حسب قطر به صورت نمودار رسم شد. نمودار شکل ۷ توزیع قطر ذرات را برای هر دو پوشش نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بیشترین درصد میکروذرات قطر ۱ میکرون دارند و ۲۰ درصد آن‌ها در دو پوشش دارای قطری بین ۲ تا ۴ میکرون هستند؛ روند این نمودارها برای پوشش‌های $TiSiCN$ و $TiSiN$ تقریباً یکسان است. با بررسی تصاویر از سطح پوشش‌ها می‌توان تخمین زد سهم

ضخامت کم به روش رسوب فیزیکی بخار صحت سنجی شده است، انتخاب شد. شکل ۳ مقادیر سختی پوشش‌های $TiSiCN$ ، $TiSiN$ و زیرلایه را به صورت نمودار میله‌ای نشان می‌دهد؛ سختی پوشش‌ها بسیار بیشتر از زیرلایه است. اضافه کردن کربن به پوشش $TiSiCN$ سختی را تا حدودی افزایش داده است؛ این افزایش احتمالاً به دلیل تشکیل فاز آمورف غنی از کربن با سختی بالا پدید آمده و در تحقیقات قبلی نیز تجربه شده است [۲۸].

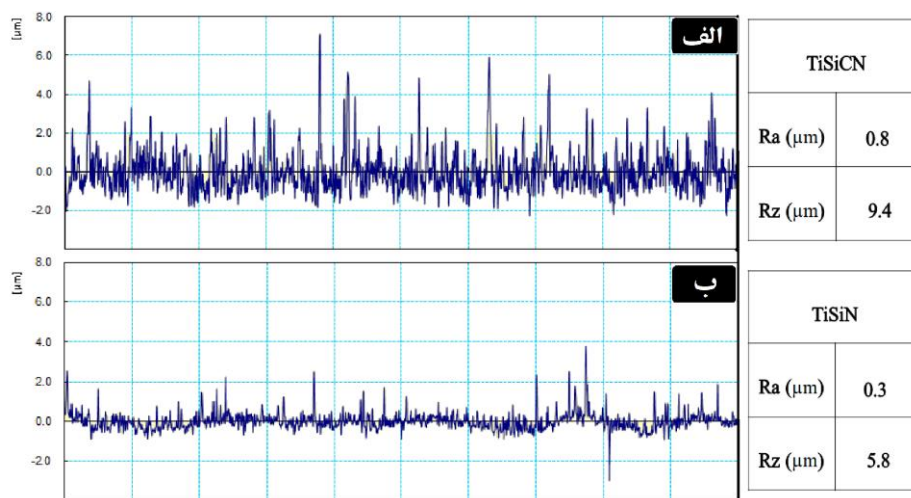


شکل ۳. سختی پوشش‌های $TiSiCN$ ، $TiSiN$ و زیرلایه

اندازه و توزیع میکروذرات

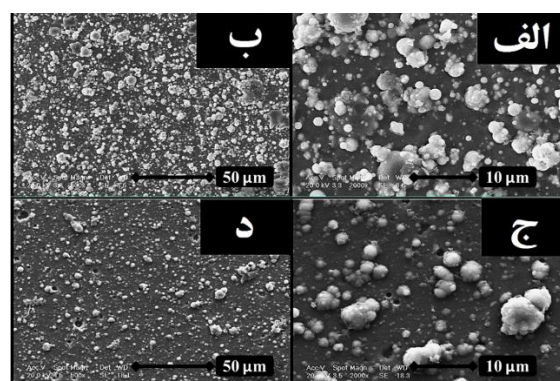
پروفیل سطح و مقادیر زبری دو نوع پوشش‌های نیتريدی مورد پژوهش در شکل ۴ آورده شده است. زبری سطح پوشش‌ها از نقص‌های سطحی آن‌ها نشأت می‌گیرد. زبری سطح پوشش $TiSiCN$ تقریباً دو برابر پوشش $TiSiN$ است؛ ارتفاع بلندترین ماکروذره نسبت به زمینه در پروفیل زبری پوشش $TiSiCN$ بیش از ۷ میکرون و در پوشش $TiSiN$ حدود ۴ میکرون است که با مقادیر Rz (میانگین فاصله عمودی بلندترین قله‌ها با عمیق‌ترین فرورفتگی‌ها) تطابق قابل قبولی دارد. تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها در دو بزرگنمایی مختلف در شکل ۵ آورده شده است. شکل و توزیع انواع میکروذرات رسوب یافته روی سطح پوشش‌ها قابل مشاهده است و مورفولوژی سطح پوشش‌ها با پروفیل‌های زبری مطابقت دارد؛ میکروذراتی با قطرهای ۱ تا ۱۰ میکرون به وجود آمده‌اند، البته ذرات خیلی بزرگ از به هم پیوستن چند ذره کوچک‌تر تشکیل

¹ Field Emission Scanning Electron Microscopy

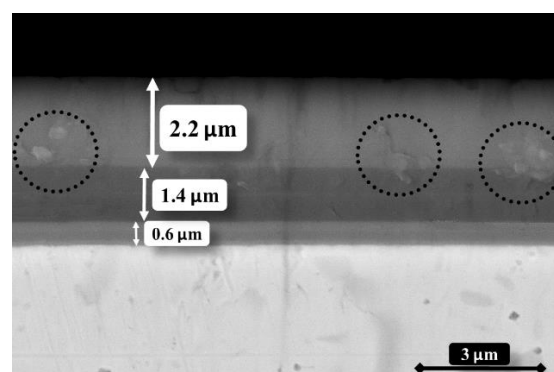


شکل ۴. پروفیل سطح و مقادیر زبری پوشش‌ها؛ الف) $TiSiCN$ ، ب) $TiSiN$

بدین منظور نمودار میله‌ای شکل ۸ درصد هر گروه از میکروذرات در پوشش‌ها را با هم مقایسه کرده است. ذراتی که در ضخامت پوشش دفن شده‌اند، در این محاسبه لحاظ نشده‌اند و خطای این نمودار به‌شمار می‌آیند، البته با توجه به بررسی مقطع پوشش‌ها، تعداد این نوع میکروذرات نسبت به تعداد کل آن‌ها درصد اندکی محسوب می‌شود. در هر دو پوشش حدود ۸۰ درصد میکروذرات در گروه (ب) و بقیه در گروه‌های (الف) و (ج) جای می‌گیرند، اگرچه ذرات متعلق به گروه (الف) کمی بیشتر از گروه (ج) است. می‌توان گفت اکثر میکروذرات در مراحل پایانی پوشش‌دهی به وجود آمده‌اند و متعلق به پوشش اصلی هستند. همان‌طور که گفته شد یکی از مهم‌ترین عوامل به وجود آمدن میکروذرات میزان تحرک قوس روی سطح تارگت است که توسط جریان الکتریکی و فشار داخل محفظه کنترل می‌شود. در رسوب-دهی پوشش $TiSiCN$ پارامترهای فرایند به گونه‌ای بوده که میکروذرات بیشتری را تجربه کرده است؛ ریزساختارهای شکل ۵ و نتایج زبری سنجی پوشش‌ها (شکل ۴) این موضوع را تأیید می‌کنند.



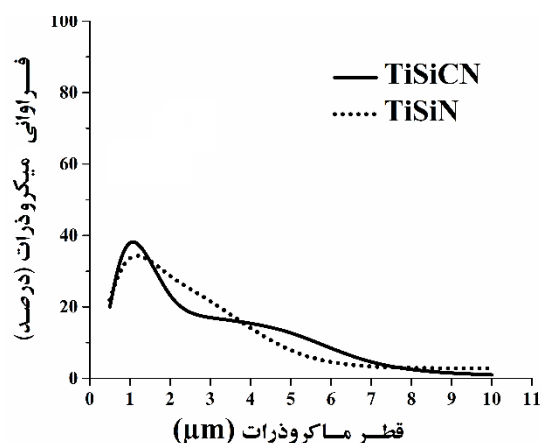
شکل ۵. تصاویر SEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها؛ الف و ب) $TiSiCN$ ، ج و د) $TiSiN$ در دو بزرگنمایی



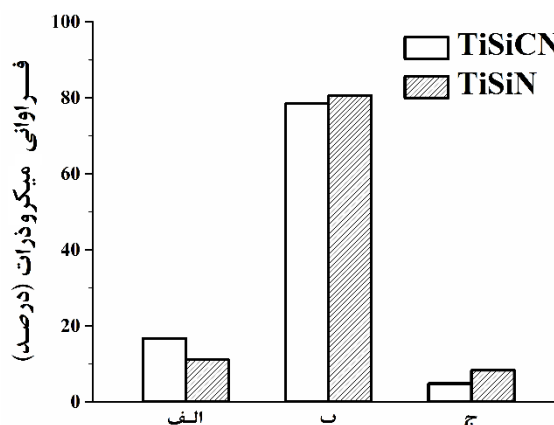
شکل ۶. تصویر FESEM مقطع پوشش $TiSiCN$ توسط الکترون برگشتی

هرکدام از انواع میکروذرات در پوشش‌ها چقدر است.

را در تارگت به وجود می‌آورد. از طرفی دمای ذوب عناصر تیتانیم و سیلیسیم به ترتیب ۱۶۶۸ و ۱۴۱۴ درجه سانتی‌گراد است؛ از این رو می‌توان گفت زمانی که قوس به سطح تارگت می‌رسد، به دلیل کم‌تر بودن دمای ذوب Si نقاط حاوی سیلیسیم زودتر ذوب شده، سیلیسیم مدت زمان بیشتری در حالت مذاب قرار دارد و احتمال جدا شدن ذرات مذاب یا نیمه ذوب که دارای Si بیشتری نسبت به کل هستند، افزایش می‌یابد؛ این ذرات به طرف زیرلایه یا لایه‌های زیرین پوشش پرتاب می‌شوند. البته در شکل ۹ (الف) که مربوط به آنالیز ترکیب شیمیایی یک میکروذره $TiSiCN$ (گروه الف) است، مشاهده می‌شود مقدار Si نسبت به زمینه پوشش (شکل ۹ (د)) کاهش داشته است. این امر ریشه داشتن میکروذرات گروه (الف) در لایه‌های زیرین پوشش طی مراحل اولیه رسوب‌دهی را تأیید می‌کند. در مورد نیتروژن نیز می‌توان گفت در اکثر میکروذرات مقدار آن نسبت به زمینه پوشش افزایش نشان می‌دهد. افزایش کلی نیتروژن در میکروذرات نسبت به زمینه پوشش احتمالاً از آنجا ناشی می‌شود که چون زمینه پوشش از بخارات اتمیزه شده رسوب می‌کند، نیتروژن نیز به صورت اتمی و همگن وارد ساختار پوشش می‌شود، درحالی‌که میکروذرات چون به صورت مذاب یا نیمه ذوب به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند، نیتروژن موجود در محفظه به سطح این ذرات نفوذ می‌کند و به اصطلاح آنها را نیتروزه می‌کند.



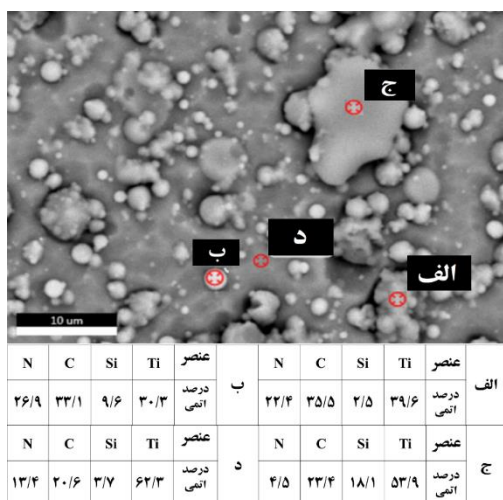
شکل ۷. توزیع کلی میکروذرات برحسب قطر در پوشش‌های $TiSiN$ و $TiSiCN$.



شکل ۸. نمودار درصد مشارکت هر گروه از میکروذرات در پوشش‌های $TiSiN$ و $TiSiCN$.

ترکیب شیمیایی میکروذرات

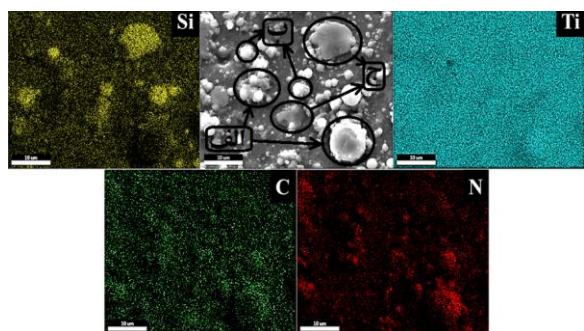
با مشاهده شکل‌های ۹ و ۱۰ که نتایج طیف‌سنجی توزیع انرژی (EDS^۱) روی انواع ذرات را در پوشش‌های $TiSiCN$ و $TiSiN$ نمایش می‌دهد، می‌توان گفت که در بیشتر آنها مقدار سیلیسیم نسبت به زمینه پوشش افزایش یافته است. با توجه به اینکه تارگت مورد استفاده برای پوشش‌دهی توسط ذوب و ریخته‌گری تولید شده است، هنگام انجماد، جدایش سیلیسیم را به همراه دارد به طوری که در قسمت‌هایی از تارگت، سیلیسیم به صورت ناهمگن تجمع می‌کند. این جدایش، سیلیسیم دانه درشت



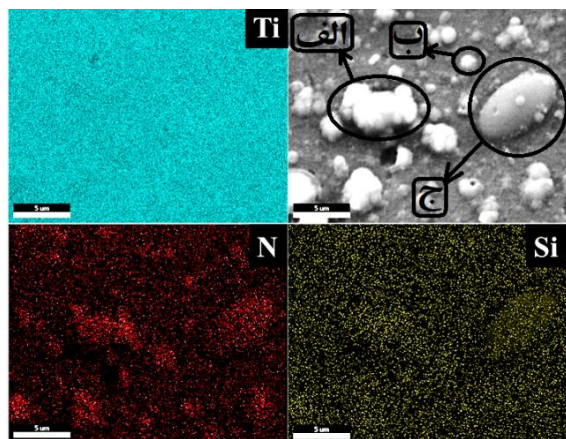
شکل ۹. آنالیز EDS: (الف) میکروذره ترکیبی، (ب) میکروذره کروی، (ج) میکروذره پهن‌شده روی سطح، (د) زمینه پوشش $TiSiCN$.

^۱ Energy Dispersive Spectroscopy

افزایش چشمگیری پدید آورده باشد. اما نیتروژن کاملاً برعکس سیلیسیم عمل کرده است؛ میکروذرات گروه (الف) (بیشترین افزایش N و میکروذرات گروه (ج) کمترین افزایش N و حتی در برخی موارد کاهش آن را نشان داده‌اند. با توجه به اینکه تمایل نیتروژن به ترکیب شدن با Ti بیشتر از سیلیسیم است، عملکرد برعکس نیتروژن نسبت به سیلیسیم قابل پیش‌بینی است، زیرا هرچه در میکروذره‌های Si بیشتری وجود داشته باشد، سهم Ti کمتر شده و در نتیجه نیتروژن کمتری جذب آن می‌شود.



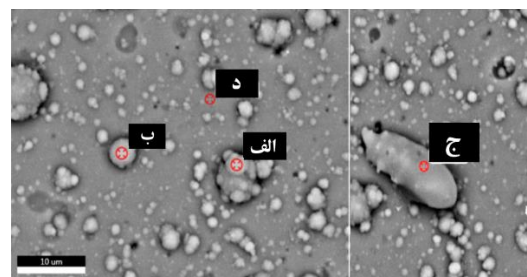
شکل ۱۱. نقشه پرتو ایکس از سطح پوشش $TiSiCN$



شکل ۱۲. نقشه پرتو ایکس از سطح پوشش $TiSiN$

نتیجه‌گیری

مهم‌ترین نتایج این پژوهش را به ترتیب می‌توان به صورت زیر بیان کرد.



الف	عنصر			ب	عنصر		
	N	Si	Ti		N	Si	Ti
درصد اتمی	۲/۳	۸/۹	۸۸/۸	درصد اتمی	۴۱/۹	۴	۵۴/۱
ج	عنصر			د	عنصر		
	N	Si	Ti		N	Si	Ti
درصد اتمی	۴۹/۳	۷/۵	۴۳/۲	درصد اتمی	۵۱/۶	۳/۹	۴۴/۵

شکل ۱۰. آنالیز EDS: (الف) میکروذره ترکیبی، (ب) میکروذره کروی، (ج) میکروذره پهن‌شده روی سطح، (د) زمینه پوشش $TiSiN$ شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نتایج نقشه پرتو ایکس را به ترتیب برای پوشش‌های $TiSiCN$ و $TiSiN$ نشان می‌دهند. عنصر تیتانیم در هر دو پوشش و کربن در $TiSiCN$ به صورت یکنواخت در کل پوشش توزیع شده است. اما همان‌طور که مشاهده می‌شود، Si در میکروذرات گروه (ب) و (ج) نسبت به زمینه پوشش و میکروذرات گروه (الف) بیشتر است، زیرا این نوع ذرات سطحی بوده و مربوط به مرحله پایانی پوشش‌دهی است. در هر دو پوشش نیتريدی، میکروذرات گروه (ج) نسبت به گروه (ب) از عنصر سیلیسیم غنی‌تر هستند. حالت میکروذرات پهن‌شده روی سطح (گروه (ج)) نیز نشان می‌دهد ذره جدا شده از تارگت تا نشستن روی سطح در حالت مذاب بوده است؛ این امر تایید می‌کند که به دلیل کمتر بودن دمای ذوب Si نسبت به Ti، این گروه میکروذرات از نقاطی از تارگت جدا شده‌اند که در حین انجماد تارگت دچار جدایش شده و به همین دلیل مقدار Si در میکروذرات گروه (ج) بیشتر از گروه (ب) است. نتایج آنالیز EDS در شکل‌های ۹ و ۱۰ نیز موارد ذکر شده را تأیید می‌کند. در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که Si در میکروذره ترکیبی (گروه (الف)) دارای بیشترین افزایش است؛ این تناقض را با توجه به این ویژگی میکروذرات ترکیبی که ممکن است با پیوستن چند ذره دیگر رشد کرده باشند توجیه نمود، زیرا احتمال دارد ذره‌ای غنی از سیلیسیم در آخرین مرحله به این میکروذره اضافه شده باشد و در نتایج آنالیز نقطه‌ای درصد Si

Mexico: Society of Vacuum Coaters.
2. D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing Second edition*, 2010, New Mexico: Elsevier Inc.
3. E. Bemporad, M. Sebastiani, D. Defelicio, V. Mangione, F. Carassiti, *Focused ion beam and transmission electron microscopy as a powerful tool to understand localized corrosion phenomena*, corrosion review, 29 (2011) 229-239.
4. M. Tkadletz, C. Mitterer, B. Sartory, I. Letofsky-Papst, C. Czettel, C. Michotte, *The effect of droplets in arc evaporated TiAlTaN hard coatings on the wear behavior*, surface & coatings technology, 257 (2014) 95-101.
5. P. Panjan, M. Cekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, *Growth defects in PVD hard coatings*, Vacuum, 84 (2010) 209-214.
6. N. Petkov, T. Bakalova, T. Cholakova, H. Bahchedzhiev, P. Louda, P. Rysanek, M. Kormunda, P. Capkova, P. Kejzlar, *Study of surface morphology, structure, mechanical and tribological properties of an AlSiN coating obtained by the cathodic arc deposition method*, Superlattices and Microstructures, (2017) 1-12.
7. A. Anders, *Macroparticles in Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation*, 2008, Springer, Chapter 6.
8. I. Brown, Pulsed Arc Sources, in: R.L. Boxman, P.J. Martin, D.M. Sanders (Eds.), *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, 1996, Noyes Publications, 444.
9. M. Sebastiani, M. Piccoli, E. Bemporad, *Effect of micro-droplets on the local residual stress field in CAE-PVD thin coatings*, Surface & Coatings Technology, 215 (2013) 407-412.
10. G. T. P. Azar, C. Yelkarasi, M. Urgan, *The role of droplets on the cavitation erosion damage of TiN coatings produced with cathodic arc physical vapor deposition*, Surface & Coatings Technology, 322 (2017) 211-217.
11. Lin, J., Wei, R., Bitsis, D.C., and Lee, P.M., *Development and evaluation of low friction TiSiCN nanocomposite coatings for piston ring applications*, Surface and Coatings Technology, 298 (2016) 121-131.
12. Dobrzański, L., Śliwa, A., Żukowska, L., Mikuła, J., and Gołombek, K., *Structure and mechanical properties of PVD coatings for tool materials*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 42 (2010) 33-41.
13. Xie, Z.-w., Wang, L.-p., Wang, X.-f.,

۱. پوشش‌های $TiSiN$ و $TiSiCN$ با ضخامت تقریباً ۴ میکرون رسوب‌دهی شدند؛ ساختار کامپوزیتی این پوشش‌ها روی ساختار کریستالی $Ti(C,N)$ و TiN با ثابت‌های شبکه به ترتیب $4/277$ و $4/285$ آنگستروم تشکیل شده است. سختی پوشش $TiSiCN$ بیش از ۴ برابر سختی زیرلایه و برابر 3010 ویکرز برآورد شد و پوشش $TiSiCN$ نیز دارای سختی بیشتری نسبت به پوشش $TiSiN$ است.

۲. بررسی میکروذرات موجود در سطح پوشش‌ها از نظر اندازه و توزیع نشان داد که اندازه آنها در گستره ۱ تا ۱۰ میکرون است. میکروذرات را به سه نوع ترکیبی، کروی و پهن شده می‌توان تقسیم‌بندی کرد که بیشترین آنها از نوع کروی با اندازه میانگین ۱ میکرون هستند.

۳. از جنبه ترکیب شیمیایی، تشکیل میکروذرات از تارگت $Ti-20Si$ ، به دلیل جدایش نسبی Si در تارگت و کمتر بودن دمای ذوب سیلیسیم نسبت به تیتانیم، با افزایش نسبت به زمینه پوشش همراه است. نیتروژن سطح ذرات پرتاب شده را نیتروژن کرده و در آنها جذب می‌شود. علاوه بر این، میکروذرات کروی و پهن‌شده افزایش سیلیسیم بیشتری نسبت به میکروذرات ترکیبی از خود نشان می‌دهند. میکروذرات ترکیبی تیتانیم بیشتر و افزایش نیتروژن بیشتری را تجربه می‌کنند.

۴. مطالعه میکروذرات که از مشخصه‌های پوشش‌دهی با قوس کاتدی است، از نظر اندازه، توزیع و ترکیب شیمیایی نشان داد که مهم‌ترین منشأ بوجود آمدن این ذرات ناهمگنی تارگت مورد استفاده همراه با تحرک قوس است. پوشش $TiSiCN$ به دلیل بیشتر بودن فشار بخار در حین پوشش‌دهی دارای ذرات بیشتر و در نتیجه زبری سطح بیشتری نسبت به پوشش $TiSiN$ است.

مراجع

1. D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, 1998, New

thin films deposited by cathodic arc evaporation, Thin Solid Films, 519 (2010) 1397-1403.

24. Wang, Y., Li, J., Dang, C., and Zhu, Y., *Influence of carbon contents on the structure and tribocorrosion properties of $TiSiCN$ coatings on $Ti6Al4V$* , Tribology International, 109 (2017) 285-296.

25. Abraham, S., Choi, E.Y., Kang, N., and Kim, K.H., *Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-CN films synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Surface and Coatings Technology, 202 (2007) 915-919.

26. Xu, H., Nie, X., and Wei, R., *Tribological behavior of a $TiSiCN$ coating tested in air and coolant*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 4236-4241.

27. Li, J., Wang, Y., Yao, Y., Wang, Y., and Wang, L., *Structure and tribological properties of $TiSiCN$ coating on $Ti6Al4V$ by arc ion plating*, Thin Solid Films, 644 (2017) 115-119.

28. Endler, I., Höhn, M., Schmidt, J., Scholz, S., Herrmann, M., and Knaut, M., *Ternary and quaternary $TiSiN$ and $TiSiCN$ nanocomposite coatings obtained by Chemical Vapor Deposition*, Surface and Coatings Technology, 215 (2013) 133-140.

Huang, L., Yang, L., and Yan, J.-c., *Influence of Si content on structure and mechanical properties of $TiAlSiN$ coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21 (2011) s476-s482.

14. Bouzakis, K.-D., Skordaris, G., Gerardis, S., Katirtzoglou, G., Makrimalakis, S., Pappa, M., et al., *Ambient and elevated temperature properties of TiN , $TiAlN$ and $TiSiN$ PVD films and their impact on the cutting performance of coated carbide tools*, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 1061-1065.

۱۵. صرامی، ن، ابراهیم زاده، ا، اشرفی زاده، ف، "مطالعه فازی پوشش نانوساختار چند لایه نیتريد کروم آلومینیوم تولیدشده به روش رسوب فیزیکی بخار"، نشریه علوم و مهندسی سطح، ۱۴(۳۸)(۱۳۹۷) ۹۳-۱۰۵.

16. Lesage, J., Pertuz, A., Puchi-Cabrera, E., and Chicot, D., *A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests*, Thin Solid Films, 497 (2006) 232-238.

17. Iost, A., Guillemot, G., Rudermann, Y., and Bigerelle, M., *A comparison of models for predicting the true hardness of thin films*, Thin Solid Films, 524 (2012) 229-237.

18. Jönsson, B. and Hogmark, S., *Hardness measurements of thin films*, Thin solid films, 114 (1984) 257-269.

19. Chicot, D. and Lesage, J., *Absolute hardness of films and coatings*, Thin Solid Films, 254 (1995) 123-130.

20. Korsunsky, A., McGurk, M., Bull, S., and Page, T., *on the hardness of coated systems*, Surface and Coatings Technology, 99 (1998) 171-183.

21. Puchi-Cabrera, E., Berrios, J., and Teer, D., *on the computation of the absolute hardness of thin solid films*, Surface and Coatings Technology, 157 (2002) 185-196.

22. Thangavel, E., Lee, S., Nam, K.-S., Kim, J.-K., and Kim, D.-G., *Synthesis and characterization of $Ti-Si-C-N$ nanocomposite coatings prepared by a filtered vacuum arc method*, Applied Surface Science, 265 (2013) 60-65.

23. Johnson, L., Rogström, L., Johansson, M., Odén, M., and Hultman, L., *Microstructure evolution and age hardening in $(Ti, Si)(C, N)$*