مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوساختار سیستم Ti-Al-C-N ایجاد شده به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار به کمک پلاسما

مهشید رشیدی [۱]، مرتضی تمیزی فر *[۱]، سید محمد علی بوترابی [۱]

[۱]دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۰/۰۹، **تاریخ دریافت نسخهٔ اصلاح‌شده:** ۱۳۹۸/۱۱/۲۲، **تاریخ پذیرش قطعی:** ۱۳۹۹/۰۱/۲۸

چکیده در این تحقیق، پوشش‌های سرامیکی کربونیترید تیتانیوم آلومینیوم (TiAlCN) با مقادیر مختلفی از آلومینیوم در دمای ۳۵۰ °C بر زیرلایه‌های فولاد ابزار گرم‌کار H13 با استفاده از روش رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما (PACVD) نشانده شدند. مشخصه‌یابی پوشش‌های ایجاد شده با استفاده از آزمایش‌های پراش پرتو ایکس (GIXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزگر عنصری طیف‌سنجی پرتو ایکس (EDS)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، طیف‌سنجی رامان، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) انجام شد. ریزسختی پوشش‌ها توسط آزمایش ریزسختی‌سنجی ویکرز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که پوشش‌ها دارای یک نانوساختار شامل نانودانه‌های بلورین fcc-(Ti,Al)N و/ یا fcc-(Ti,Al)(C,N)، hcp-AlN و یک فاز کربنی آمورف می‌باشند. افزایش مقدار آلومینیوم موجود در پوشش از حدود ۱۰ تا حدود ۴۲ درصد اتمی منجر به کاهش زبری سطحی پوشش از ۴۹±۱۵۱ نانومتر به ۲۷±۸۸ نانومتر به دلیل ایجاد هسته بیشتر از AlN شد. بیشترید مقدار ریزسختی مربوط به پوشش با مقدار آلومینیوم کمتر بود که در حدود HV0.01 ۳۸۴۰±۴۰ به دلیل مقدار ناخالصی کلر و فاز hcp-AlN کمتر، به‌دست آمد.

کلمات کلیدی: پوشش، نانوساختار، TiAlCN، PACVD.

Characterization of Nanostructure Coatings of Ti-Al-C-N System Deposited using Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition

Mahshid Rashidi [1], Morteza Tamizifar *[1] , Seyyed Mohammad Ali Boutorabi [1]

[1]Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract In this study, titanium aluminium carbonitride (TiAlCN) ceramic coatings with different amount of Al were deposited at 350 °C on H13 hot work tool steel substrates, using pulsed-DC plasma assisted chemical vapor deposition method. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), glancing incidence X-ray diffraction method (GIXRD), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and SEM and atomic force microscopy (AFM) were applied for characterizing of the coatings. Microhardness test utilized for evaluating of microhardness of the coatings. The coatings showed a nanostructure consisted of fcc-TiAlN and hcp-AlN nanocrystalline grains and an amorphous carbon phase. Increasing the amount of Al from ~10 to ~42 at.% led to a decrease of the surface roughness of the coating from 151±49 to 88±27 nm, due to the creation of more nuclei of AlN. Coating with the less amount of Al (~10 at.%) presented the highest microhardness of about 3840 HV0.01,due to the less amount of chloride impurity and hcp-AlN phase.

Keywords Coating, Nanostructure, TiAlCN, PACVD.

***عهده در مکاتبات**

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، **تلفن:** ۰۹۱۲۱۰۰۳۳۱۳، **دورنگار:** -، **پیام نگار:** tamizifar@iust.ac.ir

۱- مقدمه

فولاد H13 (AISI 1.2344) یکی از پرمصرف‌ترین فولادهای ابزار گرم‌کار است که به دلیل حضور کروم، مقاومت بالایی در برابر حرارت دارد. در این فولاد عناصر دیگری مانند مولیبدن و وانادیم نیز وجود دارد که به عنوان عوامل استحکام-دهنده در آن به‌کار برده می‌شود. این فولاد بیش‌تر برای ساخت قالب‌های ریخته‌گری و اکستروژن آلیاژهای غیرآهنی مانند آلومینیوم، منیزیم و مس مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. سطوح این‌گونه قالب‌ها پس از گذشت مدت زمان مشخصی در اثر پدیده‌هایی چون سایش، خوردگی و خستگی حرارتی تخریب می‌شوند. بنابراین به منظور بهبود خواص تریبولوژیکی این نوع فولاد از پوشش‌های مقاوم سایشی استفاده می‌شود. انتخاب مواد برای پوشش‌دهی برای مهندسان سطح بسیار حائزاهمیت است. در این میان پوشش TiN کاربردهای ویژه‌ای یافته است [۲]. اگرچه این پوشش مقاومت سایشی خوبی را نشان می-دهد، اما حفاظت کافی در برخی موارد خاص را تأمین نمی-نماید. برای مثال وقتی این پوشش در معرض برش‌های بدون روانساز و سرعت بالا قرار می‌گیرد، مقاومت به اکسیداسیون و سختی پوشش‌ها به‌طور مشخصی کاهش می‌یابد [۳و۴]. 3[3 ,]. برای بهبود مقاومت به اکسیداسیون، سختی و عملکرد پوشش-های TiN، آلومینیوم به ساختار آن‌ها وارد شد [۵و۶]. این در حالی است که، ملحق شدن آلومینیوم نیز منجر به افزایش ضرایب اصطکاک و کاهش چقرمگی در پوشش شد. از طرفی گزارش‌های بسیاری مبنی بر ارجحیت پوشش‌های TiCN در مقایسه با پوشش‌های TiN به دلیل سختی بالاتر و ضریب اصطکاک کمتر آن‌ها وجود دارد [۷]. در نتیجه، افزودن کربن به پوشش سه‌جزیی TiAlN به عنوان یک روش امیدوارکننده در مواردی که نیاز به مقاومت سایشی بالاتر است، مورد توجه قرار می‌گیرد. بنابراین مورد انتظار است که یک پوشش چهارجزیی TiAlCN ترکیب مناسبی از پایداری حرارتی بالا و خواص تریبولوژیکی قابل قبولی را ایفا کند [۸-۱۰]. لذا جهت بهبود خواص فولاد H13، پوشش‌دهی آن با پوشش مذکور پیشنهاد می‌شود.

جهت ایجاد پوشش چهارجزیی TiAlCN روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار (PVD) و رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD) مورد بررسی قرار گرفته است. اما مزایای روش رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PACVD) نسبت به دو روش یاد شده و امکان کاهش دمای لایه‌نشانی این روش توجه زیادی از محققان را به خود جلب کرده است. این روش برای پوشش‌دهی سطوح قطعات با هندسه و اشکال پیچیده امکان‌پذیر می‌باشد. علاوه بر این، در این روش، کنترل ترکیب و ضخامت پوشش به راحتی صورت می‌گیرد و ایجاد یک پوشش کاملاً یکنواخت در سطوح ناصاف امکان‌پذیر است. به دلیل درجه حرارت رسوب‌گذاری پایین در این روش، عدم تطابق انبساط حرارتی بین زیرلایه و پوشش اختلاف زیادی نخواهد داشت و در نتیجه پوشش‌های به‌دست آمده با این روش دارای حداقل مقدار تنش‌های باقی‌مانده می-باشند [۱۱-۱۴]. ایجاد پوشش‌های (Ti,Al)(C,N) به وسیله این روش برای اولین بار توسط Heim و همکاران انجام شد [۱۵]. آن‌ها افزایش طول عمر ابزارهای برش با پوشش (Ti,Al)(C,N) را در شرایط بدون روانساز و در سرعت‌های برش بالا گزارش کردند. در تحقیق دیگری Kawata و همکاران [۱۶] عدد سختی ۲۸۱۵ ویکرز را برای پوشش‌های چندلایه‌ای TiAlCN/TiAlN/TiN که به وسیله روش PACVD اعمال شده بود را گزارش کردند. در تحقیق دیگری نیز ایجاد پوشش‌های نانوکامپوزیتی (Ti,Al)(C,N)/a-C به وسیله روش PACVD توسط Shieh و همکاران [۱۷] مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق سختی نسبتاً بالای این پوشش‌ها (در حدود ۲۰ گیگا پاسکال) نیز به ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها نسبت داده شد که این ساختار شامل نانودانه‌های (Ti,Al)(C,N) و زمینه کربن آمورف بود.

با توجه به خلأ تحقیقاتی در مورد ایجاد پوشش‌های TiAlCN به وسیله روش PACVD، در این تحقیق ایجاد این پوشش‌ها به روش PACVD انجام شده است. هم‌چنین از آن-جایی‌که میزان آلومینیوم موجود در پوشش نقش تعیین‌کننده‌ای در نوع ساختار و خواص به‌دست آمده متناسب با ساختار پوشش دارد، می‌تواند به عنوان مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار بر ساختار و خواص این پوشش‌ها در نظر گرفته شود. در نتیجه در این تحقیق تغییر نسبت پیش‌ماده‌های کلریدی که منجر به تغییر ترکیب شیمیایی پوشش‌ها و درصد آلومینیوم موجود در آن‌ها می‌شود مورد بررسی و بحث قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد ابزار گرم‌کار H13 به عنوان زیرلایه استفاده شد. آنالیز شیمیایی فولاد H13 تهیه شده به صورت Ni: ۰٫۰۹٪، V: ۰٫۸۸، Cu: ۰٫۱۷، Mo: ۱٫۲، Cr: ۵، Mn: ۰٫۳۲ و C: ۰٫۳۶ به‌دست آمد. به منظور انجام آزمایش‌های مختلف نمونه‌ها به شکل استوانه به قطر ۲۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱۰ میلی‌متر به تعداد کافی تهیه شدند.

سپس به منظور افزایش سختی و رهایی تنش زیرلایه، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی مطابق با استاندارد ASTM A 681-08 به شرح ذیل قرار گرفتند.

۱. آستنیته کردن و کوئنچ: رساندن دمای نمونه‌ها به ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد و نگه‌داری به مدت ۳۰ دقیقه در این دما و سپس کوئنچ در روغن در دمای محیط.
۲. تمپر و کوئنچ: رساندن دمای نمونه‌ها به ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و نگه‌داری به مدت ۴۵ دقیقه در این دما و سپس کوئنچ در هوا.

پس از آن، نمونه‌های عملیات حرارتی شده با دستگاه سنگ مغناطیسی صاف و مسطح شدند و سپس با استفاده از کاغذهای سنباده صیقلی شدند. جهت دست‌یابی به یک سطح کاملاً آینه‌ای، نمونه‌ها با خمیر الماسه با اندازه ذرات ۱ و ۰٫۲ میکرومتری پولیش شدند. سپس با آب و استون شستشو و با دمش جریان هوای گرم خشک شدند.

پوشش‌دهی زیرلایه‌های فولادی متالوگرافی شده در دستگاه DC- PACVD پالسی (پلاسما فن‌آور امین) انجام شد. محفظه واکنش دستگاه PACVD مورد استفاده در این تحقیق به صورت استوانه‌ای و با قطر ۵۰۰ میلی‌متر و طول ۷۰۰ میلی‌متر بود. برای پوشش‌دهی در محفظه، از گازهایی چون Ar، N_2، CH_4 و H_2 استفاده شد. نقش گاز H_2 ایجاد یک فضای احیایی برای کاهش میزان اکسیدهای سطحی مثل اکسید کروم در فولادهای ابزار است، زیرا که این نوع فولادها حتی در محیط‌هایی که اکسیژن آن کم باشد، به دلیل داشتن درصد کروم بالا اکسید می‌شوند. نقش گاز نیتروژن، تأمین نیتروژن و نقش گاز متان تأمین کربن موجود در پوشش بود. گاز آرگون نیز به عنوان یک گاز خنثی جهت تمیزسازی سطح نمونه و تسهیل‌گر تشکیل پلاسما می‌باشد [۱۸]. برای تأمین Ti و Al موجود در پوشش نیز از پیش‌ماده‌های $TiCl_4$ و $AlCl_3$ استفاده شد که هر کدام به صورت جداگانه توسط یک سیستم گرمایشی مجزا به ترتیب در دماهای ۴۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری می‌شدند. پوشش‌دهی نمونه‌ها با دو نسبت پیش‌ماده $AlCl_3/TiCl_4$ متفاوت به منظور تغییر مقدار آلومینیوم در این پوشش‌ها بر زیرلایه‌های فولادی انجام شد. پارامترهای فرآیند پوشش‌دهی برای هر دو پوشش ایجاد شده در دو مقدار آلومینیوم متفاوت در جدول ۱ نشان داده می‌شود. در ادامه برای سهولت در معرفی نمونه‌های پوشش داده شده، پوشش TiAlCN به‌دست آمده در نسبت پیش‌ماده کلریدی ۰٫۵، نمونه TACN1 و در نسبت پیش‌ماده ۳، نمونه TACN2 نام‌گذاری می‌شود.

جدول ۱. شرایط فرآیند پوشش‌دهی TiAlCN.

متغیر	مقدار
زمان فرآیند (دقیقه)	۱۸۰
درصد چرخه کاری	۳۳
فشار محفظه (میلی‌بار)	۳-۲
بسامد (کیلوهرتز)	۱۰
ولتاژ اعمالی (ولت)	۶۵۰-۶۰۰
(sccm) H2	۲۰۰
(sccm) Ar	۱۰۰
(sccm) N2	۵۰
(sccm) CH4	۸
(sccm) AlCl3	۵ و ۳۰
(sccm) TiCl4	۱۰

برای بررسی نوع فاز و ترکیب ایجاد شده در پوشش، از آزمون طیف‌سنجی پرتو ایکس استفاده شد. از آنجا که نفوذ پرتو ایکس در مواد معمولاً زیاد است، استفاده از روش متداول طیف‌سنجی برای شناسایی فازها در پوشش‌های لایه نازک همراه با خطا خواهد بود. با توجه به ضخامت بسیار اندک پوشش، از آنالیز XRD به روش grazing (GIXRD)[۱] با زاویه برخورد ۰٫۳ الی ۱۰ درجه برای شناسایی ساختار نمونه و شناسایی فازهای پدیدآمده استفاده شد. مشخصات دستگاه استفاده شده و پارامترهای مربوطه در این آزمون در ادامه آمده است: مدل فیلیپس (Panalytical- X'pert Pro MPD Philips) system- که در تمام آزمایش‌ها از پرتو ایکس CuK_α با طول

[۱] Grazing Incident XRD

موج ۰/۱۵۴ نانومتر و اندازه گام ۰/۰۳ درجه استفاده شد. مطالعات ساختاری پوشش‌های ایجاد شده نیز به وسیله آزمایش‌های طیف‌سنجی رامان (Teksan Takran P50C0R10) با طول موج ۵۳۲ نانومتراز لیزر Nd:YLF (توان ۰/۵– ۷۰ میلی‌وات) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips Model, CM30) انجام شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها در بررسی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری، ابتدا برخی از پوشش‌های اعمال شده بر ورق فولادی درون محلول اسید کلریدریک (پنج مولار) به منظور حل شدن کامل فولاد زیرلایه قرار داده شدند. بعد از حل شدن زیرلایه فولادی، محلول به‌دست آمده شامل اسید، زیرلایه حل شده در اسید و ذرات پوشش جدا شده فیلتر شد و بدین ترتیب ذرات پوشش به صورت خالص به دست آمد. برای حذف کامل اسید، ذرات پوشش با آب مقطر شسته شدند و سپس برای از بین بردن کامل رطوبت، پودر حاصل به مدت دو ساعت درون آون در محیط خلأ با دمای ۸۰°C قرار گرفت. پوشش‌های نازک به‌دست آمده برای بررسی توسط TEM بر روی گرید مسی قرار داده شدند. بررسی‌های ریزساختاری و مورفولوژیکی پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN Mira3, Czech Republic) مجهز به آنالیزگر EDS با ولتاژ ۱۵ kV انجام شد. توپوگرافی سطح پوشش‌ها با استفاده از یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با مدلNAMA AFM model مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی، مساحت قسمت اسکن شده پنج در پنج میکرومتر بود. به منظور بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، آزمایش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه مدل Elmer Spectrum Perkin system انجام شد. تمامی آزمایش‌ها در حالت انعکاس کلی ضعیف[۱] انجام شد.

برای اندازه‌گیری سختی پوشش در ابعاد میکرومتر از دستگاه ریزسختی‌سنجی با بزرگنمایی ۴۰۰ و نیروهای ۱۰ grf و فرورونده ویکرز استفاده شد.

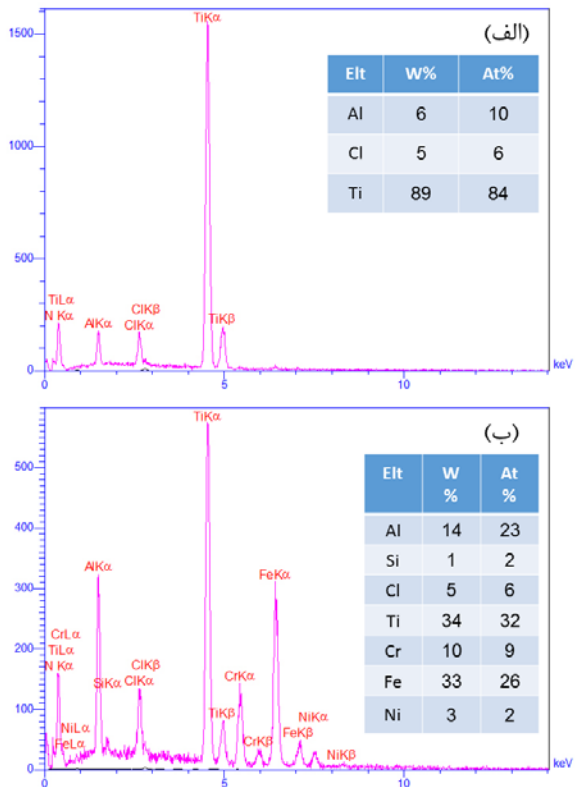
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی پوشش‌ها

شکل ۱ نمودارهای EDS نمونه‌های TACN1 و TACN2 را نشان می‌دهد. نتایج EDS حضور عناصر تیتانیوم، آلومینیوم، کربن و نیتروژن را به عنوان عناصر اصلی و کلر را به عنوان عنصر ناخالصی در ترکیب شیمیایی پوشش‌ها تأیید می‌کند. با توجه به تفاوت در میزان ورود پیش‌ماده‌های کلریدی به محفظه فرآیند، ترکیب استوکیومتری پوشش‌های TiAlCN به‌دست آمده دچار تغییرات خواهد شد. همان‌گونه که مورد انتظار بود، با ورود مقدار بیشتر از پیش‌ماده $AlCl_3$ در محفظه واکنش، نسبت Al به Ti افزایش می‌یابد. مقدار آلومینیوم در نمونه‌های TACN1 و TACN2 به ترتیب در حدود ۱۰ و ۴۲ درصد اتمی و مقدار کلر در حدود ۲/۱ و ۲/۵۵ درصد اتمی اندازه‌گیری شد. هم‌چنین نمودارهای EDS وجود برخی از پیک‌های مربوط به عناصر آهن، کروم و نیکل را علاوه بر پیک‌های مربوط به عناصر اصلی و عنصر ناخالصی کلر نشان می‌دهد. حضور این عناصر در فیلم‌ها می‌تواند مرتبط با پدیده کندوپاش باشد که معمولاً در روش PACVD اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر برخوردهای با سرعت و انرژی بالای یون های Ar^+ در پلاسما می‌تواند این اتم‌ها را از زیرلایه فولاد گرم‌کار H13 جدا کرده و آن‌ها را در محفظه واکنش وارد نماید [۱۹]. سپس در حین فرآیند CVD ممکن است این اتم‌ها در کنار اتم‌های تیتانیوم، آلومینیوم، کربن و نیتروژن بر زیرلایه رسوب شوند.

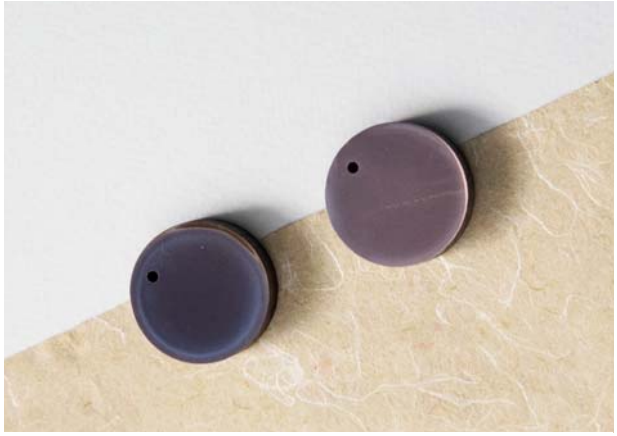
پوشش‌های نانوساختار TiAlCN با توجه به میزان درصد آلومینیوم موجود در پوشش رنگ ظاهری متفاوتی را از بنفش روشن تا سرمه‌ای از خود نشان دادند. در شکل ۲ پوشش‌های TiAlCN با مقادیر متفاوت از آلومینیوم آورده شده است. در مقدار کمتر آلومینیوم (۱۰٪ اتمی) رنگ پوشش TiAlCN به رنگ بنفش روشن بود و در مقدار بالاتر آلومینیوم (۴۲٪ اتمی) رنگ آن سرمه‌ای بود.

[۱] Attenuated Total Reflection (ATR)



شکل ۱. نمودارهای EDS برای نمونه‌های الف) TACN1، ب) TACN2.

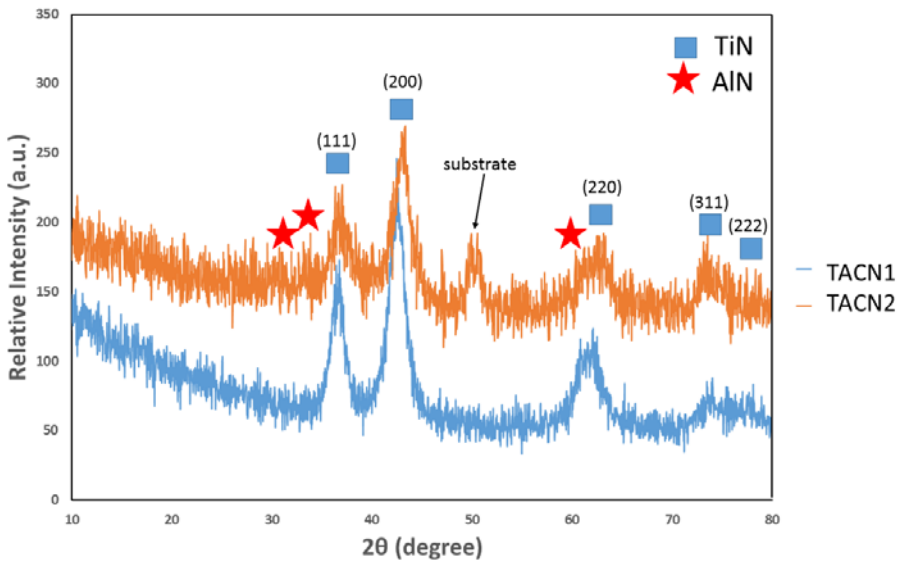
تغییر رنگ پوشش‌های TiAlCN به تغییر میزان مشارکت اتم های Ti و Al در تشکیل ساختار TiAlN با شبکه FCC مربوط است، زیرا در ساختار FCC-TiAlN، اتم‌های Al در فضاهای جانشینی Ti قرار می‌گیرند که در قسمت‌های بعدی شرح داده خواهد شد. اگرچه حضور فازهای دیگر و هم‌چنین عناصر ناخالصی دیگر نظیر اکسیژن می‌تواند روی انعکاس، شکست نور و رنگ زمینه تأثیرگذار باشد، اما میزان مشارکت اتم های Al در ساختار (Ti,Al)N و/ یا (Ti,Al)(C,N) از اهمیت بسزایی در تعیین رنگ زمینه برخوردار است [۲۰]. هم‌چنین پوشش‌های ایجاد شده از روش PACVD معمولاً دارای یکنواختی مناسب از لحاظ شکل ظاهری هستند که در این تحقیق نیز تمامی پوشش‌ها دارای یکنواختی ظاهری مناسبی هستند.



شکل ۲. رنگ ظاهری پوشش با ۱۰ و ۴۲ درصد اتمی آلومینیوم به ترتیب از راست به چپ.

در شکل ۳ نمودارهای GIXRD مربوط به نمونه‌های TACN1 و TACN2 آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمودارها حضور فازهای TiN و HCP-AlN را در نمونه‌ها نشان می‌دهند. پیک‌های مربوط به زیرلایه در نمونه TACN2 می‌تواند به دلیل ضخامت کمتر پوشش مربوط به نمونه TACN2 نسبت به نمونه TACN1 باشد که در ادامه آورده شده است. در برخی از مقالات [۲۱و۲۲]، در نتیجه آزمایش پراش پرتو ایکس پیک‌های اکسید تیتانیوم مشاهده می‌شود که حضور این فاز به تشکیل نامناسب خلأ دستگاه پوشش‌دهی نسبت داده شده است. در این تحقیق هیچ پیکی مبنی بر وجود اکسید تیتانیوم در پوشش دیده نمی‌شود. البته ذکر این نکته لازم است که این دستگاه قدرت شناسایی فازهایی که کمتر از معمولاً ۳–۵ درصد وزنی داشته باشند را ندارد.

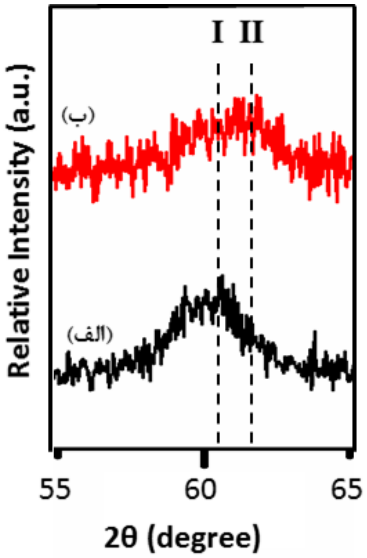
همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش میزان Al در پوشش‌ها، θ۲ در صفحه (۲۲۰) از ۶۱٫۴۰ (خط چین I) به ۶۱٫۸۲ (خط چین II) انتقال پیدا می‌کند که جابجایی θ۲ بیانگر تغییر در فاصله صفحات بلوری و پارامتر شبکه است. جابجایی θ۲ نشان می‌دهد که با افزایش درصد اتمی آلومینیوم در پوشش، پارامتر شبکه از ۴٫۳ به ۴٫۲ Å کاهش می‌یابد که این موضوع به علت جایگزینی اتمی با شعاع کوچک‌تر (Al) به جای اتمی با شعاع بزرگ‌تر (Ti) است. این موضوع با نتایج Jarms و همکاران [۲۳] و Shieh و همکاران [۱۷] تطابق دارد.



شکل ۳. نمودارهای GIXRD از نمونه‌های الف) TACN5، ب) TACN10.

تحقیقات دیگری [۱۷و۲۴–۲۷] نشان داده‌اند که جایگزینی مشابهی بین اتم‌های نیتروژن و کربن می‌تواند اتفاق بیفتد که در نتیجه این جایگزینی، فاز (Ti,Al)(C,N) در پوشش تشکیل خواهد شد.

موقعیت پیک‌ها در طیف FTIR وابستگی مستقیمی با ماهیت پیوندهای موجود در پوشش دارد. از آن‌جایی‌که تحقیقات قبلی در مورد ایجاد پوشش‌های TiAlCN [۹،۱۰،۱۷،۲۶،۲۸و۲۹] نشان داده است که در کنار فازهای بلورین TiAlN(C)، فاز کربن آمورف نیز وابسته به مقدار کربن موجود در پوشش امکان تشکیل شدن دارد و با توجه به اینکه امکان شناسایی این فاز توسط آزمایش XRD وجود ندارد، لذا روش FTIR می‌تواند برای بررسی پیوندهای موجود مناسب باشد. از ویژگی‌های آزمایش FTIR عدم وابستگی موقعیت پیک‌ها به مقدار عناصر موجود در ترکیب شیمیایی ماده است. لذا می‌توان انتظار داشت که تغییرات درصد Al موجود در پوشش‌ها تأثیر محسوسی بر موقعیت پیک‌ها نداشته باشد. شکل ۵ طیف FTIR دو پوشش TiAlCN با درصدهای مختلف آلومینیوم در عدد موج‌های از ۴۲۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} را نشان می‌دهد.



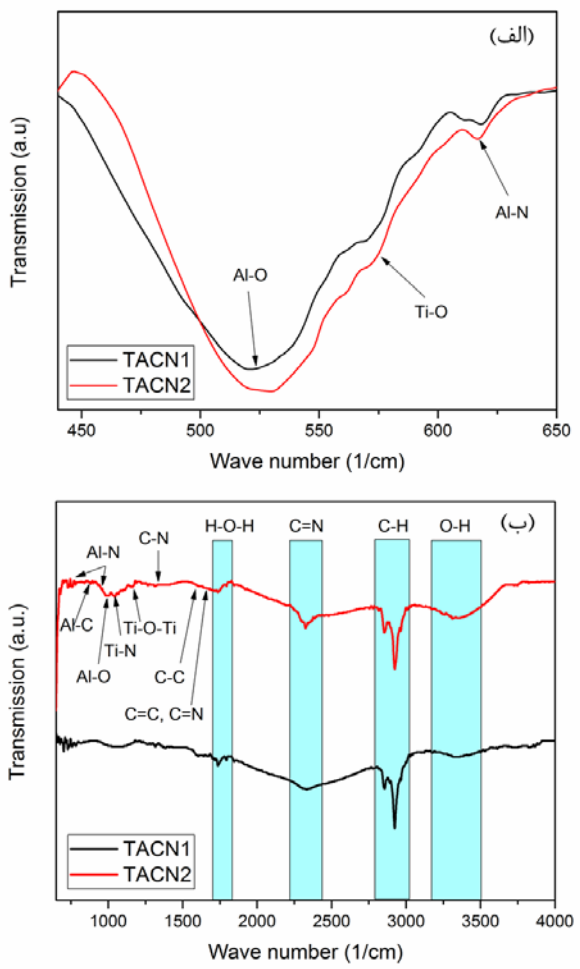
شکل ۴. جابجایی 2θ در صفحه (۲۲۰) در نمونه الف) TACN1 و ب) TACN2.

در شکل ۵ الف، سه پیک در موقعیت‌های ۶۱۷ ، ۵۷۵ و ۵۲۵ cm^{-1} قابل مشاهده هستند. احتمالاً این پیک‌ها به ترتیب مربوط به پیوندهای شیمیایی Al-N، Ti-O و Al-O هستند [۳۰–۳۲]. پیک مربوط به پیوندهای Ti-O و Al-O احتمالاً نشان‌دهنده‌ی تشکیل یک لایه‌ی نازک اکسیدی از جنس TiO_2 و Al_2O_3 روی پوشش پس از قرار گرفتن آن در معرض اکسیژن موجود در محیط است که به دلیل ضخامت کم این لایه اکسیدی، امکان تشخیص آن به وسیله‌ی آزمایش پراش اشعه‌ی ایکس وجود نداشته است.

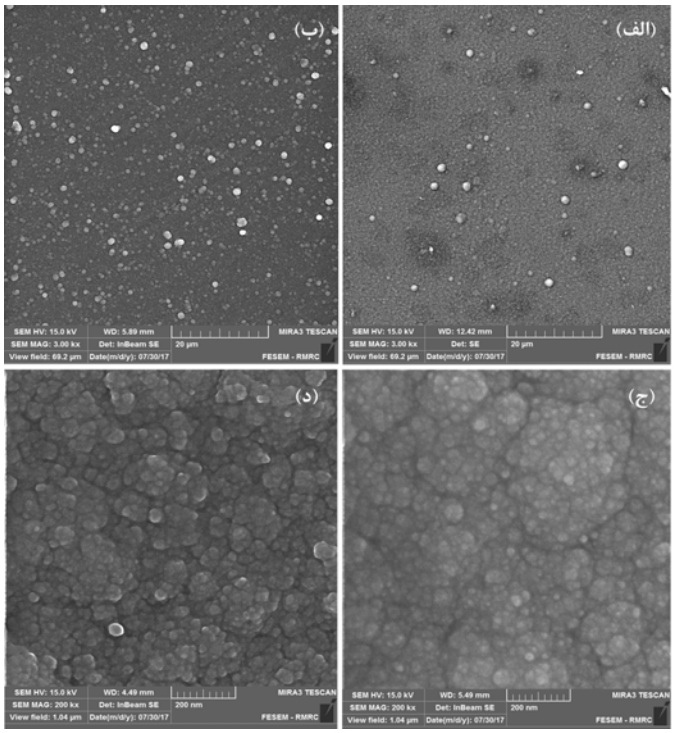
پیک موجود در موقعیت cm^{-1} ۲۸۰۰–۲۹۰۰

(شکل۵ ب) که احتمالاً مربوط به پیوند C-H می‌باشد، ممکن است در اثر حضور آلودگی‌های موجود در هوا و یا وجود اثر انگشت روی نمونه ایجاد شده باشد. در شکل ۵ ب نیز پیک-های در موقعیت ۱۷۰۰ تا ۱۸۰۰ cm^{-1} می‌تواند مرتبط با پیوندهای H-O-H باشد. پیک‌های Ti-N، Al-C و C=N را می‌توان به حضور فاز TiAlCN در پوشش‌ها نسبت داد. هم-چنین پیک‌های C-C و C=C را نیز می‌توان مرتبط با حضور فاز آزاد کربن در پوشش‌ها دانست. پیک‌های مشاهده شده در بازه ۳۱۰۰ تا ۳۵۰۰ cm^{-1} نیز می تواند مربوط به پیوند O-H که ناشی از رطوبت محیط است، باشد.

در شکل ۶ تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح پوشش های ایجاد شده با درصدهای اتمی آلومینیوم مختلف را نشان می دهد. تصاویر در بزرگنمایی بالاتر، رشد گل کلمی را برای پوشش های TiAlCN نشان می دهد.



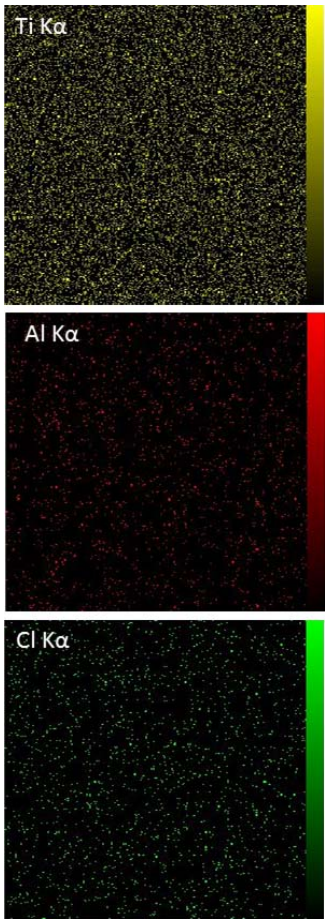
شکل ۵. طیف FTIR مربوط به نمونه‌های TACN1 و TACN2 در بازه‌های عدد موج الف) cm^{-1} ۶۵۰–۴۴۰ و ب) cm^{-1} ۴۰۰۰–۶۵۰.



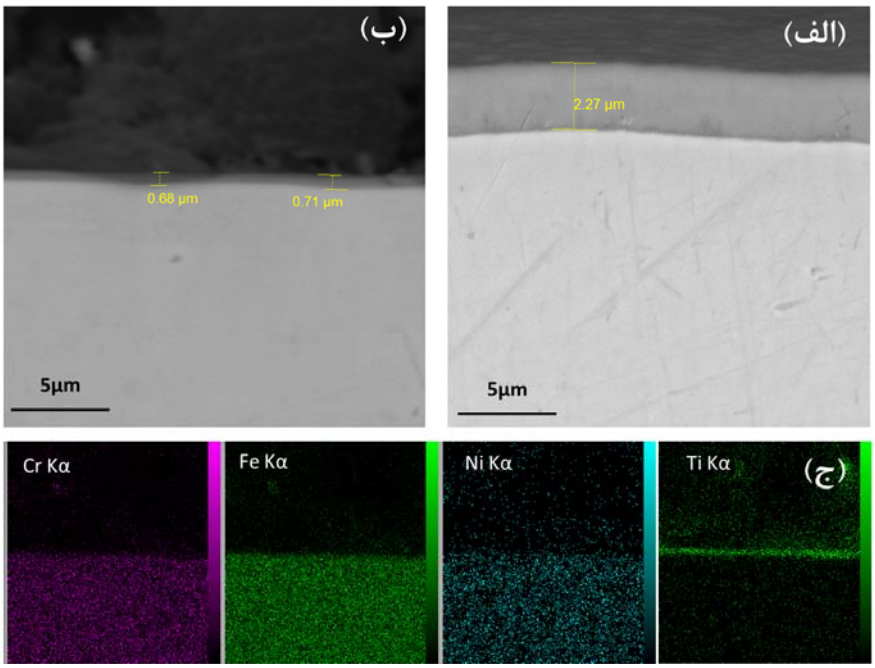
شکل ۶. تصاویر FESEM برای نمونه‌های (الف) TACN1 و (ب) TACN2، (ج) و (د) بزرگنمایی بالاتر از تصاویر (الف) و (ب)، به ترتیب.

شکل ۷ تصاویر حاصل از آنالیز صفحه‌ای از عناصر اصلی تیتانیوم و آلومینیوم و عنصر کلر که به عنوان ناخالصی در پوشش وجود دارد را برای نمونه TACN1 نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، توزیع عنصر تیتانیوم در این نمونه به صورت یکنواخت است، در حالی‌که برای عناصر آلومینیوم و کلر غیریکنواخت می‌باشد. این غیریکنواختی بیانگر عدم حضور این عناصر در کل سطح پوشش است. عدم حضور عنصر آلومینیوم در برخی مناطق، می‌تواند بیانگر تشکیل فاز TiN بدون حضور عنصر آلومینیوم در آن باشد.

شکل ۸ الف و ب تصاویر SEM گرفته شده از سطح مقطع پوشش‌های مربوط به نمونه‌های TACN1 و TACN2 را به ترتیب نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت پیش‌ماده‌ها، ضخامت پوشش در نمونه TACN2 از حدود ۲٫۳ µm به حدود ۷۰۰ nm در نمونه TACN1 کاهش یافته است. این رفتار کاهش ضخامت می‌تواند به پدیده کنترل‌شونده واکنش سطح و همچنین اثر اچ کردن بخارات $TiCl_4$ و $AlCl_3$ نسبت داده شود. در نرخ جریان‌های بیشتر از بخارات $TiCl_4$ و $AlCl_3$ ، سطح تقریباً با جذب مولکول‌های $TiCl_4$ و $AlCl_3$ اشباع شده و مانع واکنش بیشتر با N_2 و H_2 شده و در نتیجـــه کاهش نرخ واکنش سطح



شکل۷. تصاویر حاصل از آنالیز صفحه‌ای به وسیله SEM برای نمونه TACN1.

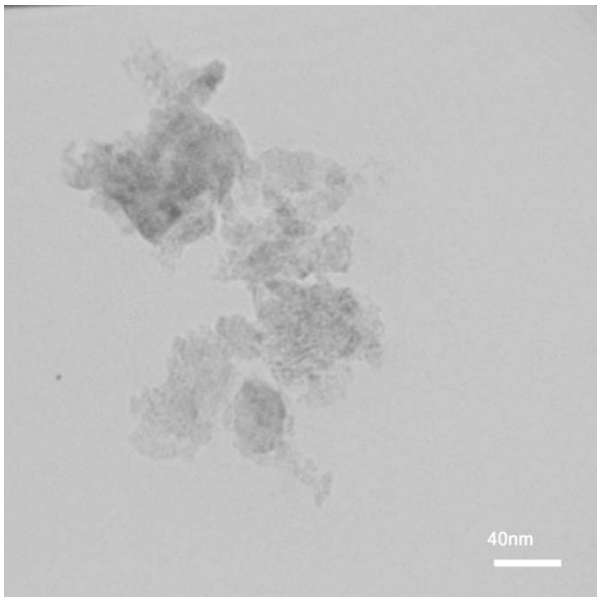


شکل۸. تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های الف) TACN1، ب) TACN2 و ج) آنالیز صفحه‌ای از تصویر (ب).

در کاهش نرخ رشد لایه‌های رسوب داده شده نتیجه می‌دهد [۳۳]. هم‌چنین، اثر اچ کردن کلر در مقدار بالاتر از $TiCl_4$ و $AlCl_3$ می‌تواند منجر به کاهش ضخامت در پوشش‌های رسوب داده شده به وسیله PACVD شود. نتایج مشابهی از کاهش ضخامت در ایجاد پوشش‌های TiN، Si خالص و هم-چنین TiSiN با افزایش نرخ‌های جریان پیش‌ماده‌های $TiCl_4$ و $SiCl_4$ با استفاده از روش PACVD به‌دست آمده است [۳۳و۳۴].

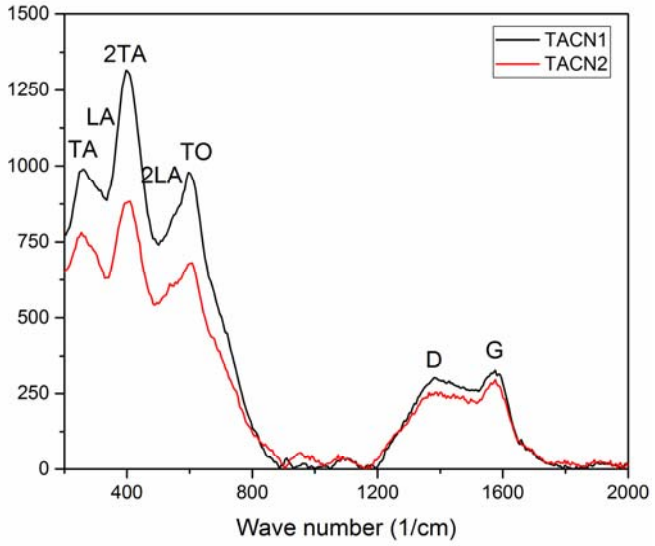
در شکل ۹ تصویر زمینه روشن TEM تهیه شده از نمونه TACN1 آورده شده است که بیانگر این است که پوشش به‌دست آمده شامل نانوذرات بلورین می‌باشد.

بنابراین، با توجه به نتایج حاصل از آنالیزهای GIXRD، FESEM، FTIR و TEM، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که پوشش‌های TiAlCN ایجاد شده در این تحقیق یک نانوساختار شامل بلورهای AlN، TiN، (Ti,Al)N و/یا (Ti,Al)(C,N) به همراه فاز کربن آمورف است. نتایج مشابهی نیز به وسیله Shieh و همکاران گزارش شده است [۱۷و۲۴].



شکل ۹. تصویر زمینه روشن TEM از نمونه TACN1.

شکل ۱۰ طیف رامان از پوشش‌های اعمال شده با مقادیر مختلف آلومینیوم را نشان می‌دهد. در همه پوشش‌ها، پیک‌های مربوط به باند D (۱۳۳۲٫۵ cm^{-1}) که مربوط به بی-نظمی‌های پیوندهای کربنی sp^2 در حلقه‌ها است و باند G (۱۶۰۰cm^{-1}) که مربوط به پیوندهای کربنی sp^2 در حلقه‌ها و زنجیرها است [۳۵]، مشاهده می‌شود. پیک‌های D و G شناسایی شده در پوشش‌ها نشان‌دهنده رسوب کربن خالص با مرزهای خوشه‌ای است. این پیک‌ها مشخصات اصلی پوشش-های DLC است.



شکل ۱۰. طیف رامان پوشش‌های TiAlCN اعمال شده با درصدهای اتمی آلومینیوم مختلف.

هم‌چنین شکل ۱۰ نشان‌دهنده گروهی از پیوندها به دلیل انتقال آکوستیک[۱] در منطقه cm^{-1} ۳۲۰–۱۵۰ و گروهی دیگر از پیوندها به دلیل مودهای نوری[۲] در منطقه cm^{-1} ۶۵۰–۴۰۰ است. پیـــک‌هایی که در مناطق ۲۷۳–۲۶۰، ۳۱۶–۲۹۸ و cm^{-1} ۶۱۴–۶۰۰ قرار دارند، به ترتیب مربوط به تهییج TA[۳]، LA[۴] و TO[۵] مرتبه اول در ساختار FCC از بلورهای TiN هستند. پیک‌هایی که در مناطق cm^{-1}۴۱۰–۴۰۳ و cm^{-1} ۵۴۸–۵۳۶ قرار دارند، از حالت صوتی مرتبه دوم (به ترتیب، 2TA و 2LA) ایجاد می‌شوند. به‌طور کلی، نسبت شدت تفرق‌های صوتی به نوری، معادل نسبت اتمی Ti+Al/N در ساختار FCC-TiAlN است [۳۶]. در نمونه TACN5، شدت پیک تفرق صوتی به نوری در حدود یک است، در نتیجه فاز FCC-TiAlN در این پوشش، ترکیب استوکیومتری دارد. با افزایش نسبت پیش‌ماده‌ها تا سه، این نسبت افزایش می‌یابد.

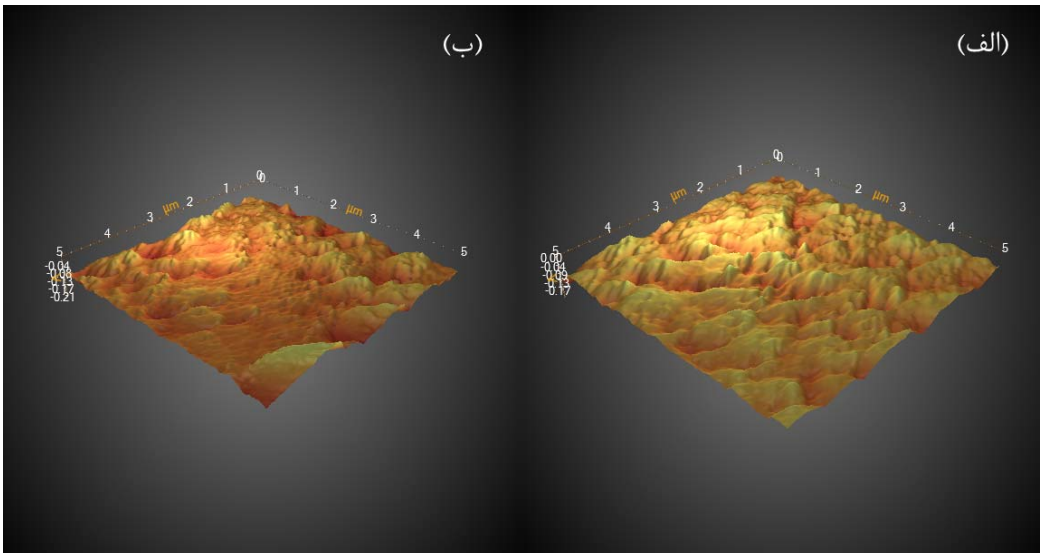
[۱] Acoustic transition
[۲] Optical modes
[۳] Transverse Acoustic
[۴] Longitudinal Acoustic
[۵] Transverse Optical

این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Al، ترکیب شیمیایی فاز FCC-TiAlN در این پوشش‌ها از استوکیومتری به بیشتر از حد استوکیومتری[1] تغییر می‌کند. هم‌چنین با افزایش مقدار آلومینیوم در پوشش، با وجود کاهش در شدت این پیک‌ها، جابجایی مشخصی برای آن ها مشاهده نشد.

با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمایش‌های EDS، XRD، FTIR، TEM و رامان انجام شده در این تحقیق، می‌توان نتیجه گرفت که ساختار موجود در پوشش‌های اعمال شده شامل فازهای بلورین FCC-(Ti,Al)(C,N) (که می‌تواند شامل فازهای (Ti,Al)N، (Ti,Al)(C,N) و TiN باشد) و HCP-AlN و فاز کربن آمورف (a-C)[2] است. در تحقیقات صورت گرفته قبلی Stueber و همکاران [۲۶] اعلام نمودند که پوشش‌های TiAlCN اعمال شده با مقدار Ti/Al در حدود یک و کربن از ۸ الی ۲۸ درصد اتمی به روش مگنترون اسپاترینگ شامل فاز نانوبلورین FCC-TiAlCN و یک فاز کربن آمورف (a-C) هستند. هم‌چنین Huang و همکاران [۲۸] نیز در تولید این پوشش‌ها به روش مگنترون اسپاترینگ فعال به یک ساختار حاوی یک فاز کربن آمورف آزاد در مقدار کربن بیش از هشت درصد اتمی رسیدند. Zhang و همکاران [۱۰] نیز در یک بررسی بر اثر مقدار کربن بر این پوشش‌ها گزارش کردند که متناسب با مقدار کربن موجود، این پوشش سه نوع ساختار را نشان می‌دهد: ۱- بلورین خالص، ۲- نانوکامپوزیتی شامل دانه‌های بلورین TiAlCN و فاز کربن آمورف (در صورتی‌که لظت کربن از حد حلالیت جامد در فاز بلورین بیشتر شود) و ۳- ساختار تقریباً آمورف در صورت وجود مقدار زیادی از کربن (در حدود ۴۰ درصد اتمی) در ساختار. در تحقیقی دیگر Choe و همکارانش [۹] نیز در مقدار کربن کمتر از ۴۰ درصد اتمی در این پوشش‌ها و با نسبت Ti/Al در حدود ۰٫۸، ساختاری شامل دانه‌های بلورین TiAlN و فاز کربن آمورف را گزارش دادند. Zhang و همکاران [۲۷] در بررسی اثر مقدار Al در این پوشش‌ها در مقادیر Al بیش از سه درصد اتمی و در نسبت Al/Ti+Al در حدود ۰٫۰۵ و مقدار کربن در حدود ۱۲ درصد اتمی اعلام نمودند که ساختار پوشش شامل فازهای FCC-TiN و HCP-AlN است که حضور فازهای FCC-TiN و HCP-AlN علی‌رغم میزان آلومینیوم کم در این پوشش‌ها در تطابق نسبتاً خوبی با فازهای بلورین ایجاد شده در این تحقیق است. Zeng و همکاران [۲۹] در تحقیقی مبنی بر ایجاد این پوشش به وسیله روش مگنترون اسپاترینگ بسامد رادیویی اعلام نمودند که ساختار پوشش های بدست آمده حاوی فازهای بلورین FCC-(Ti,Al)(C,N)، HCP-AlN و فاز آمورف کربنی بود. Shieh و همکاران [۱۷] نیز در ایجاد این پوشش‌ها به روش PECVD، ساختار حاوی دانه‌های بلورین (Ti,Al)(C,N) با ساختار B1-NaCl و جهت مرجح (۲۰۰) و فاز کربن آمورف را در مقدار Al/(Al+Ti) در حدود ۰٫۱۷ و ۰٫۳۴ گزارش دادند که علی‌رغم حضور مقدار بیشتری از نسبت Al/(Al+Ti) در مقایسه با کمترین مقدار این نسبت در این تحقیق، هیچ‌گونه فاز AlN مشاهده نشد.

علاوه بر ترکیب شیمیایی پوشش، توپوگرافی و زبری سطح نیز بر خواص مکانیکی و سایشی پوشش تأثیرگذار هستند. شکل ۱۱ اثر افزودن آلومینیوم بر توپوگرافی سطح پوشش‌های TiAlCN ایجاد شده را به صورت سه‌بعدی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود توپوگرافی فیلم با افزایش مقدار آلومینیوم به دلیل ایجاد هسته بیشتر، هموارتر و منظم‌تر می‌شود. این موضوع می‌تواند به کسر حجمی بیشتر هسته‌ها ارتباط داده شود. Shum و همکاران نیز تغییرات مشابهی از زبری سطح را در حین رشد پوشش‌های TiAlN با افزایش مقدار Al گزارش کردند [۳۶]. این نتایج در تطابق خوبی با تصاویر FE-SEM نشان داده شده در این تحقیق است. نتایج حاصل از تعیین زبری سطحی پوشش‌ها در جدول ۲ آورده شده است. مطابق با گزارش‌های Shum و همکاران [۳۶]، دلیل تغییر توپوگرافی در اثر افزایش میزان Al در پوشش می‌تواند به تغییر عملکرد نفوذ سطحی اتمی مرتبط باشد، به‌طوری‌که اتم‌های Al نفوذ اتم‌های نیتروژن و تیتانیوم را کاهش می‌دهند و در نتیجه منجر به کاهش نرخ رشد دانه‌ها می‌شوند. هم‌چنین، همان‌طور که پیش از این گفته شد دانه‌های دانه‌های AlN می‌توانند به عنوان مکان‌های هتروژن

[1] Over stoichiometric
[2] Amorphous Carbon



شکل ۱۱. تصویر سه‌بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی پوشش‌های اعمال شده در نمونه‌های الف) TACN1 و ب) TACN2.

برای جوانه‌زنی دانه‌های TiN عمل کنند. به‌طوری‌که با ایجاد جوانه‌های بیشتر، سطح هموارتری به دلیل کاهش اندازه دانه‌ها تشکیل می‌شود. به‌طور کلی، افزایش مقدار آلومینیوم، باعث کاهش زبری سطح می‌شود که این موضوع می‌تواند به نقش اتم‌های Al در کاهش نرخ رشد و کسر حجمی AlN نسبت داده شود.

جدول ۲. تغییرات زبری سطحی R_a پوشش‌های TiAlCN اعمال شده با مقادیر متفاوت آلومینیوم.

نمونه	Ra (nm)
TACN1	۲۲±٤
TACN2	۱۹±٤

۲-۳- ریزسختی‌سنجی

نتایج حاصل از آزمایش ریزسختی‌سنجی پوشش‌های TiAlCN اعمال شده با مقادیر مختلف آلومینیوم بر زیرلایه فولاد H13 در جدول ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ریزسختی نمونه TACN1 مقدار $HV_{0.01}$ ۳۸۴۰±۴۸ به‌دست آمد که با افزایش مقدار آلومینیوم، سختی نمونه در حدود مقدار $HV_{0.01}$ ۱۷۰۰ کاهش یافت و مقدار ریزسختی برای نمونه TACN2 در حدود $HV_{0.01}$ ۲۱۵۰±۳۰ به‌دست آمد.

جدول ۳. نتایج ریزسختی‌سنجی پوشش‌های TiAlCN ایجاد شده با مقادیر مختلف آلومینیوم.

نمونه	$HV_{0.01}$
TACN1	۳۸٤۰±٤۸
TACN2	۲۱٥۰±۳۰

یکی از عوامل تأثیرگذار بر سختی پوشش‌های به‌دست آمده میزان حضور عنصر ناخالصی کلر است که از طریق پیش‌ماده‌های تتراکلرید تیتانیوم و تری‌کلرید آلومینیوم وارد پوشش می‌گردد. همان‌گونه که پیش از این اشاره شد با افزایش نسبت پیش‌ماده‌ها میزان عنصر کلر در پوشش‌ها افزایش می‌یابد و این عامل یک تأثیر منفی در میزان سختی به‌دست آمده پوشش دارد. هم‌چنین یکی دیگر از عوامل کاهش سختی در پوشش‌های اعمال شده می‌تواند مربوط به افزایش مقدار فاز hcp-AlN در آن‌ها به دلیل کمتر بودن سختی آن، باشد [۳و۳۷-۳۹]. Stueber و همکاران [۲۶] نشان دادند که ریزسختی ($HV_{0.05}$) پوشش‌های TiAlCN ایجاد شده به روش مگنترون اسپاترینگ و با ترکیب Ti/Al در حدود یک و با مقدار کربن از ۸ تا ۱۶ درصد اتمی از ۱۵۲۸ تا ۱۶۳۵ ویکرز به‌دست آمد که علی‌رغم حضور فاز HCP-AlN در این پوشش‌ها سختی بسیار کمتری نسبت به سختی پوشش‌های ایجاد شده در این تحقیق، به‌دست آمده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پوشش‌های نانوساختار TiAlCN به وسیله فرآیند PACVD بر زیرلایه های فولاد ابزار گرم‌کار H13 با درصدهای مختلفی از آلومینیوم لایه‌نشانی شدند و نتایج ذیل به‌دست آمد:

۱- نتایج آزمایش‌های GIXRD، FTIR، TEM و رامان بیانگر این بود که ساختار پوشش‌ها شامل نانودانه-های بلورین FCC-(Ti,Al)N و/یا FCC-(Ti,Al)(C,N)، HCP-AlN و یک فاز کربنی آمورف است.

۲- نتایج نشان داد که افزایش میزان آلومینیوم در پوشش-های ایجاد شده منجر به افزایش میزان کلر موجود در پوشش به دلیل ورود بیشتر پیش‌ماده کلریدی $AlCl_3$ شد.

۳- افزایش میزان آلومینیوم منجر به کاهش زبری سطحی از ۴۹±۱۵۱ به ۲۷±۸۸ نانومتر شد.

۴- بیشترین مقدار ریزسختی مربوط به پوشش با ۱۰ درصد اتمی آلومینیوم و معادل $HV_{0.01}$ ۳۸۴۰±۴۸ به‌دست آمد.

مراجع

1. Kheirandish S, Noorian A. Effect of niobium on microstructure of cast AISI H13 hot work tool steel. Journal of Iron and Steel Research International 2008;15:61-6.
2. Jin N, Yang Y, Luo X, Xia Z. Development of CVD Ti-containing films. Progress in materials science 2013;58:1490-533.
3. PalDey S, Deevi S. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review. Materials Science and Engineering: A 2003;342:58-79.
4. Håkansson G, Sundgren J-E, McIntyre D, Greene J, Münz W-D. Microstructure and physical properties of polycrystalline metastable Ti0. 5Al0. 5N alloys grown by dc magnetron sputter deposition. Thin Solid Films 1987;153:55-65.
5. Knotek O, Böhmer M, Leyendecker T. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 1986;4:2695-700.
6. Münz WD. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 1986;4:2717-25.
7. Zhang G, Li B, Jiang B, Chen D, Yan F. Microstructure and mechanical properties of multilayer Ti (C, N) films by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating. Journal of Materials Science & Technology 2010;26:119-24.
8. Al-Bukhaiti M, Al-Hatab K, Tillmann W, Hoffmann F, Sprute T. Tribological and mechanical properties of Ti/TiAlN/TiAlCN nanoscale multilayer PVD coatings deposited on AISI H11 hot work tool steel. Applied Surface Science 2014;318:180-90.
9. Choe HJ, Kwon S-H, Lee J-J. Tribological properties and thermal stability of TiAlCN coatings deposited by ICP-assisted sputtering. Surface and Coatings Technology 2013;228:282-5.
10. Zhang X, Jiang J, Yuqiao Z, Lin J, Wang F, Moore JJ. Effect of carbon on TiAlCN coatings deposited by reactive magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology 2008;203:594-7.
11. Arnold B, Endler I. TEM investigation of TiN x-PACVD-coatings. Microchimica Acta 1997;125:83-7.
12. Klimek K, Gebauer-Teichmann A, Kaestner P, Rie K-T .Duplex-PACVD coating of surfaces for die casting tools. Surface and Coatings Technology 2007;201:5628-32.
13. Kullmer R, Lugmair C, Figueras A, Bassas J, Stoiber M, Mitterer C. Microstructure, mechanical and tribological properties of PACVD Ti (B, N) and TiB2 coatings. Surface and Coatings Technology 2003;174:1229-33.
14. Mitterer C, Holler F, Reitberger D, Badisch E, Stoiber M, Lugmair C, et al. Industrial applications of PACVD hard coatings. Surface and Coatings Technology 2003;163:716-22.
15. Heim D, Hochreiter R. TiAlN and TiAlCN deposition in an industrial PaCVD-plant. Surface and Coatings Technology 1998;98:1553-6.
16. Kawata K, Sugimura H, Takai O. Characterization of multilayer films of Ti□ Al□ O□ C□ N system prepared by pulsed dc plasma-enhanced chemical vapor deposition. Thin Solid Films 2001;390:64-9.
17. Shieh J, Hon MH. Plasma-enhanced chemical-vapor deposition of titanium aluminum carbonitride/amorphous-carbon nanocomposite thin films. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum ,Surfaces, and Films 2002;20:87-92.
18. Ma S, Xu K, Jie W. Plasma nitrided and TiCN coated AISI H13 steel by pulsed dc PECVD and its application for hot-working dies. Surface and Coatings Technology 2005;191:201-5.
19. Movassagh-Alanagh F, Abdollah-Zadeh A, Aliofkhazraei M, Abedi M. Improving the wear and corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy by deposition of TiSiN nanocomposite coating with pulsed-DC PACVD. Wear 2017;390:93-103.
20. Liepack H, Bartsch K, Arnold B, Bauer H-D, Liu X, Knupfer M, et al .Characteristics of excess carbon in PACVD TiC-amorphous carbon layers. Diamond and related materials 2004;13:106-10.
21. Täschner C, Ljungberg B, Hoffmann V, Vogt C, Leonhardt A. Deposition of TiN, TiC and Ti1− xAlxN coatings by pulsed dc plasma enhanced chemical vapour deposition methods. Surface and Coatings Technology 2001;142:823-8.
22. Shanaghi A, Rouhaghdam ARS, Ahangarani S, Chu PK. Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy. Materials Research Bulletin 2012;47:2200-5.
23. Jarms C, Stock H-R, Mayr P. Mechanical properties, structure and oxidation behaviour of Ti1-xAlxN-hard coatings deposited by pulsed dc plasma-assisted chemical vapour deposition (PACVD). Surface and Coatings Technology 1998;108:206-10.
24. Shieh J, Hon M-H. Observation of plastic deformation in TiAlCN/a-C ceramic nanocomposite coating. Applied Physics A 2005;80:131-4.
25. Stueber M, Albers U, Leiste H, Ulrich S, Holleck H, Barna P, et al. Multifunctional nanolaminated PVD

coatings in the system Ti–Al–N–C by combination of metastable fcc phases and nanocomposite microstructures. Surface and Coatings Technology 2006;200:6162-71.
26. Stueber M, Barna P, Simmonds M, Albers U, Leiste H, Ziebert C, et al. Constitution and microstructure of magnetron sputtered nanocomposite coatings in the system Ti–Al–N–C. Thin Solid Films 2005;493:104-12.
27. Zhang X, Qiu Y, Tan Z, Lin J, Xu A, Zeng Y, et al. Effect of Al content on structure and properties of TiAlCN coatings prepared by magnetron sputtering. Journal of Alloys and Compounds 2014;617:81-5.
28. Huang J, Xiang C, Li S, Zhao X, He G. Preparation, characterization and performance of Ti1− xAlxN/Ag/Ti1− xAlxN low-emissivity films. Applied Surface Science 2014;293:259-64.
29. Zeng Y, Qiu Y, Mao X, Tan S, Tan Z, Zhang X, et al. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering. Thin Solid Films 2015;584:283-8.
30. Kim I-s, Kumta PN. Hydrazide sol–gel synthesis of nanostructured titanium nitride: precursor chemistry and phase evolution. Journal of Materials Chemistry 2003;13:2028-35.
31. Rose F, Marchon B, Rawat V, Pocker D, Xiao Q-F, Iwasaki T. Ultrathin TiSiN overcoat protection layer for magnetic media. Journal of Vacuum Science & Technology A 2011;29:051502.
32. Kopani M, Mikula M, Pinčík E, Kobayashi H, Takahashi M. FT IR spectroscopy of nitric acid oxidation of silicon with hafnium oxide very thin layer. Applied Surface Science 2014;301:24-7.
33. Movassagh-Alanagh F, Abdollah-zadeh A, Asgari M, Ghaffari MA. Influence of Si content on the wettability and corrosion resistance of nanocomposite TiSiN films deposited by pulsed-DC PACVD. Journal of Alloys and Compounds 2018;739:780-92.
34. Taborda JAP, Landázuri HR, Londoño LPV. Correlation between optical, morphological and compositional properties of Aluminum Nitride thin films by Pulsed Laser Deposition. IEEE Sensors Journal 2016;16:359-64.
35. Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical review B 2000;61:14095.
36. Shum P, Li K, Zhou Z, Shen Y. Structural and mechanical properties of titanium–aluminium–nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology 2004;185:245-53.
37. Ikeda T, Satoh H. Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti□ Al□ N system prepared by the cathodic arc ion plating method. Thin Solid Films 1991;195:99-110.
38. Kimura A, Hasegawa H, Yamada K ,Suzuki T. Metastable Ti1− xAlxN films with different Al content. Journal of materials science letters 2000;19:601-2.
39. Zhou M, Makino Y, Nose M, Nogi K. Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by rf-plasma assisted magnetron sputtering. Thin Solid Films 1999;339:203-8.