

پوشش‌های نانوکامپوزیت معدنی: بررسی خواص و کاربرد

محمد بخشایش اردستانی^{۱*}، مهدی شفیعی آفرانی^۲، مهدی قهاری^۳، سارا خمسه^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، گروه مواد و متالوژی دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی:

۹۸۱۵۵-۹۸۷

۲- استادیار، گروه مواد و متالوژی دانشکده مهندسی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران، صندوق پستی: ۹۸۱۵۵-۹۸۷

۳- استادیار، گروه پژوهشی نانو مواد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

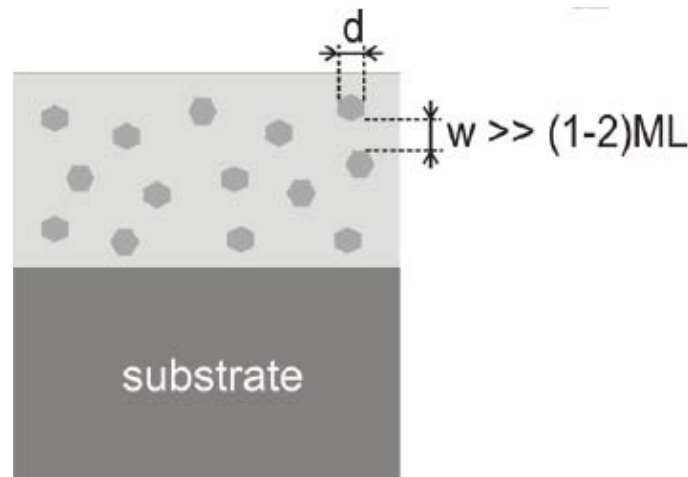
تاریخ دریافت: ۹۲/۳/۸ تاریخ بازبینی: ۹۲/۴/۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۱۰

چکیده

این مقاله به بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌های سخت و فوق‌سخت ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی می‌پردازد. سپس خواص مکانیکی لایه‌های سخت بررسی شده، موضوعاتی مانند: پوشش‌های نانوکامپوزیتی با سختی افزایش یافته، پایداری حرارتی آن‌ها، مقاومت به اکسیداسیون آن‌ها در دمای بالای 1000°C ، پوشش‌های بی‌شکل مقاوم به حرارت در دمای بالای 1000°C و پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت پیشرفته جدید با چقرمگی افزایش یافته بررسی می‌گردد.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های نانوکامپوزیتی، خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و پوشش‌های سخت.



*Corresponding author: mbakhshayesha@yahoo.com

Review on mineral nanocomposite coatings: Characterization and Application, M. Bakhshayesh Ardestani, M. Shafiee-Afarani, M. Ghahhari, S. Khamseh.

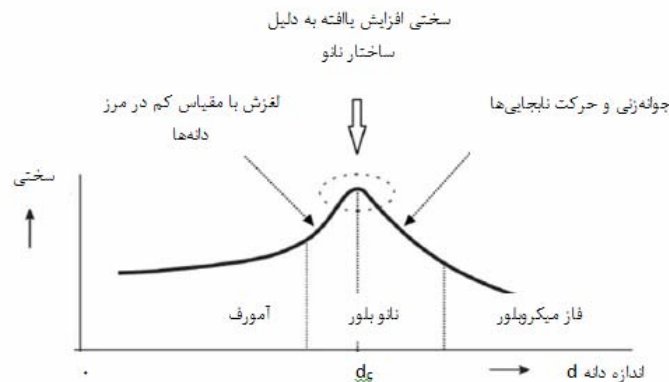
۱- مقدمه

پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر اساس اندازه دانه (d) به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف) اگر $d \geq 100\text{nm}$ باشد به آن‌ها نانوکامپوزیت مرسوم گفته می‌شود و ب) اگر $d < 100\text{nm}$ باشد به آن‌ها نسل جدید پوشش نانوکامپوزیتی گفته می‌شود [۴-۱]. پوشش‌های نانوکامپوزیتی نسل جدید موادی هستند که حداقل از دو فاز جدا از هم با ساختار نانوبلور^۱ (nc-) و یا بی‌شکل^۲ (a-) یا ترکیبات آن‌ها تشکیل شده باشند [۵-۱۱]. نانوبلورها به دلیل دانه‌های خیلی کوچک ($d \leq 100\text{nm}$) و نقش مرزدانه‌های اطراف یک دانه خواص کاملاً جدید و افزایش یافته‌ای از خود نشان می‌دهند و رفتار کاملاً متفاوتی با مواد بالای 100nm از خود نشان می‌دهند. این حقیقت نیروی محرکه تحقیقات وسیع روی این مواد می‌باشد. سختی افزایش یافته پوشش‌های نانوکامپوزیتی (H_n)، می‌تواند حتی تا ۲ برابر بیشتر از اجزای سخت‌کننده آن باشد. سازوکارهای اساسی که دلیل این سختی بالا می‌باشد عبارتند از: ۱) تغییر شکل پلاستیک یا نابجایی‌های ایجاد شده (۲) ساختار نانویی مواد و (۳) نیروهای همگرایی^۳ بین اتم‌ها [۱۲]. با توجه به شکل ۱، بیشینه سختی یک ماده در اندازه دانه حدود 100nm $d_c \approx$ (نانوبلور) به دست می‌آید. اگر $d > d_c$ باشد سازوکارهای تغییر

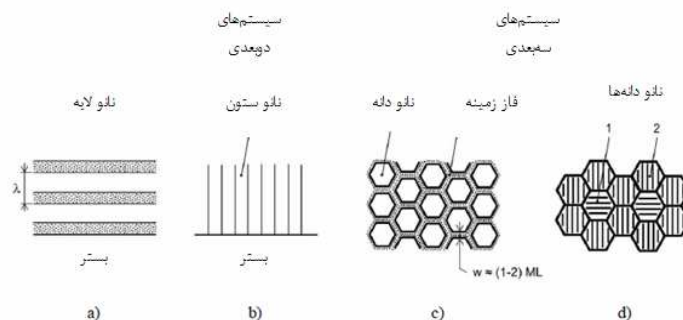
شکل پلاستیک ناشی از نابجایی‌ها حاکم بوده و رابطه هال-پتچ^۴ حاکم می‌باشد [۱۳، ۱۴] و در $d < d_c$ که ساختار به سمت بی‌شکل پیش می‌رود، سازوکار برهم‌کنش بین اتم‌های همسایه دانه و یا لغزش مقیاس کوچک در مرز دانه‌ها حکم‌فرما می‌باشد. در مواد با $d < d_c$ اولاً نابجایی ایجاد نمی‌شود زیرا اندازه دانه کوچکتر از طول نابجایی می‌باشد. ثانیاً فرآیندهایی در مرز دانه‌ها نقش بارزی روی دانه‌های داخلی ایفا کرده، که باعث ایجاد پیوند شیمیایی و الکتریکی بین اتم‌ها می‌شود. می‌توان این‌گونه فهمید که چهار نوع نانو ساختار وجود دارد که باعث افزایش سختی پوشش‌های نانوکامپوزیتی می‌شود [۱۲]. (شکل ۲) دو فرآیند اصلی که توانایی کنترل اندازه دانه و جهت کریستالوگرافی دانه‌ها در رشد فیلم را دارند عبارتند از: الف) بمباران یونی کم انرژی و ب) فرآیندهای مخلوط [۹]. بمباران یونی می‌تواند رشد فیلم را کنترل و محدود کند. انرژی و جریان یون‌های بمباران‌کننده، اندازه و جهت کریستالوگرافی دانه‌ها را کنترل می‌کند. این کنترل ساختار فیلم که به همراه حرارت‌دهی فیلم می‌باشد، برای کلیه کاربردها مناسب و سودمند نمی‌باشد. فرآیندهای مخلوط بر پایه اضافه کردن یک یا چند عنصر به یک عنصر پایه می‌باشد. حداقل حضور ۲ عنصر باعث تشکیل فیلم آلیاژی به این روش می‌گردد. بر خلاف روش بمباران یونی، در این روش به هیچ‌گونه بایاس و حرارت‌دهی بستر جهت تشکیل فیلم با ساختار نانوبلور نیاز نمی‌باشد [۹].

- ¹ Nanocrystalline
- ² Amorphous
- ³ Cohesive

⁴ Hall-Petch



شکل ۱- رابطه بین سختی و اندازه دانه و سازوکارهای غالب با توجه به نوع ساختار [۱۲].



شکل ۲- شمایی از انواع ساختارهای نانویی، a) ساختار دو لایه یا دوره‌های (λ) اندازه نانو و (h_1 و h_2 = ضخامت لایه اول و دوم) $\lambda = h_1 + h_2$ ، b) نانو ساختارهای ستونی، c) نانودانه‌های محاصره شده توسط یک فاز بافتی یک تا دو تک لایه ($1-2\text{ML}$)، d) مخلوطی از نانودانه‌ها با جهات کریستالوگرافیک متفاوت و یا فازهای متفاوت [۱۵].

⁵ Monolayer

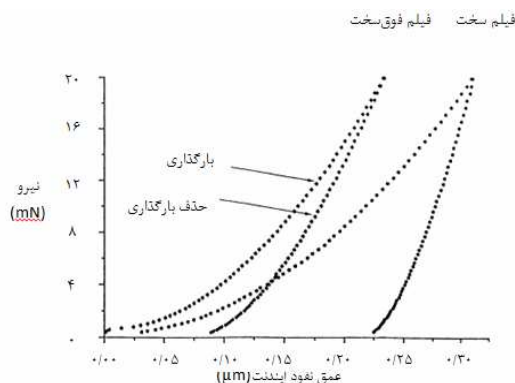
فاز کامپوزیتی $nc-Me_1(Me_2)N/Me_2N$ اگر $Me_2 > Me_{2s}$ باشد. به طور مشابه در پوشش‌های نوع فاز سخت/ فاز نرم نیز دو ماده مختلف می‌توانند در سیستم Me_1-Me_3-N تشکیل شوند: (۱) یک فاز $Me_1(Me_3)N$ به شکل نیتريد محلول جامد وقتی که $Me_3 < Me_{3s}$ باشد. (۲) دو فاز کامپوزیتی $nc-Me_1(Me_3)N/Me_3$ اگر $Me_3 > Me_{3s}$ باشد. تشکیل این دو نوع ماده در ترکیب پوشش بستگی به میزان Me_2 و Me_3 دارد. فرآیندی که منجر به افزایش سختی در محلول جامد نیتريدی می‌شود را سخت‌گردانی محلول جامد^۸ گویند. در موردی که به جای عناصر خالص Me_2 از اتم‌های Si، C یا اتم‌های غیرفلزی و شبه‌فلزی استفاده گردد، حالت مشابه فوق اتفاق می‌افتد [۱۹-۱۷]. سختی (H) فیلم هر دو گروه $nc-M_eN/Metal$ و $nc-M_eN/a-nitride$ به طور پیوسته می‌تواند از مقدار فیلمی که حدود ۱۰ GPa تا بالاتر از ۵۵ (دسته دوم) و حتی ۷۰ (دسته اول) GPa تغییر کند. آزمایشات نشان می‌دهد که سختی بالای ۷۰ GPa مبتنی بر پوشش‌هایی بر پایه نیتريدی‌های سه تایی و چهارتایی آلیاژها می‌باشد. مثال: Ti-N [۱] یا Ti-Al-V-N [۱۶].

۴- خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی

خواص مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی توسط سه عامل شناسایی می‌شوند: سختی (H)، مدول یانگ موثر (E^*) و بازیابی الاستیک (W_e). E^* از رابطه ذیل به دست می‌آید:

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$$

مولفه‌های کمی فوق توسط منحنی‌های بارگذاری- حذف بارگذاری^۹ اندازه‌گیری شده توسط آزمایش‌کننده میکروسختی دینامیکی محاسبه می‌گردد. نمونه‌ای از این دستگاه‌ها فیشرسکوپ^{۱۰} H100 می‌باشد. یک نمونه منحنی بارگذاری-حذف بارگذاری برای فیلم‌های سخت و فوق سخت در شکل ۳ آمده است [۹].



شکل ۳- منحنی بارگذاری- حذف بارگذاری پوشش سخت و فوق سخت Cr-Ni-
اندازه‌گیری شده توسط آزمایش‌کننده ریز سختی سنج فیشرسکوپ ۱۰۰ [۹].

به طور خلاصه می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که فیلم‌های نانوکامپوزیتی با سختی افزایش یافته به دو طریق می‌توانند تشکیل شوند: (۱) افزودن اتم‌های انتخاب شده به مواد پایه (۲) نوبلور مجدد نانویی از فاز بی‌شکل. انرژی دریافت شده برای رشد فیلم به دلایل زیر باید به دقت کنترل شود: (۱) حداقل شدن تنش‌های زیاد ایجاد شده در فیلم حین رشد تا پوشش از سطح بستر متورق نشود، (۲) جهت تولید فیلمی با چگالی بالا و سطحی صاف، (۳) جهت پیشگیری از تغییرات ساختاری و ترکیبی و عنصری تا خواص پوشش نیز تغییر نکند و (۴) جهت جلوگیری از فوق گرمایش سطح فیلم به دلیل اجتناب از تخریب بسترهای حساس به حرارت [۱۲].

۲- روش‌های به کار رفته جهت رسوب‌دهی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

در گذشته روش‌هایی مانند رسوب بخار شیمیایی پلاسما^۱، روش‌های رسوب بخار فیزیکی^۲ و مخلوطی از آن‌ها به‌طور موفقیت آمیزی جهت رسوب‌دهی پوشش‌های نانوکامپوزیتی به کار رفته است. از جمله: (۱) پلاسما CVD [۱]، (۲) کندوپاش مغناطیسی و رسوب‌دهی لیزرپالسی^۳، (۳) تبخیر قوس کاتدی^۴ و PCVD [۳]، (۴) رسوب‌دهی کمکی پرتوی یون دوتایی^۵ و (۵) کندوپاش مغناطیسی. همه روش‌های فوق جهت تحقیقات مناسب می‌باشد ولی در مقیاس بزرگ و صنعتی، روش‌های PVD بر پایه کندوپاش و CAE بیشتر مناسب می‌باشند [۹].

۳- طبقه‌بندی پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت

بسته به میزان سختی به سه دسته تقسیم می‌شوند: (۱) پوشش‌های سخت با سختی $H < 40 \text{ GPa}$ ، (۲) فوق سخت $40 < H < 80 \text{ GPa}$ و (۳) فراسخت $H > 80 \text{ GPa}$ [۱، ۱۶].

در تقسیم‌بندی دیگری، پوشش‌های کامپوزیتی فوق سخت به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

- کامپوزیت‌های فاز سخت/ فاز سخت. مثال: $nc-Me_1N/a-Me_2N$ که در آن $Me_2=Si, B, \dots$ و $Me_1=Ti, Zr, W, Ta, Cr, Mo, Al, \dots$
- کامپوزیت‌های فاز سخت/ فاز نرم. مثال: $nc-Me_1N/Me_3$ که در آن $Me_3=Cu, Ni, Ag, Au, Y, \dots$

به طور کلی سختی افزایش یافته هر دو نوع پوشش کامپوزیتی به دلیل تغییر هندسه بلوریت‌ها، اثر متقابل فازهای منفرد و کاهش اندازه دانه می‌باشد. اغلب عناصر Me_2 می‌توانند در عناصر Me_1 حل شوند و محلول جامد (Me_2) Me_1 تشکیل دهند. با توجه به محدودیت حلالیت Me_2 در Me_1 و میزان حلالیت این دو عنصر، هنگامی که دو عنصر نیتريد تشکیل دهند، دو ماده مختلف در سیستم Me_1-Me_2-N می‌تواند تشکیل شود: (۱) یک فاز $Me_1(Me_2)N$ به شکل نیتريد محلول جامد وقتی که $Me_2 < Me_{2s}$ باشد. (۲) دو

¹ Plasma chemical vapor deposition

² Physical vapor deposition

³ Pulsed laser deposition

⁴ Cathodic arc evaporation

⁵ Dual ion beam assisted deposition

⁶ Supper hard

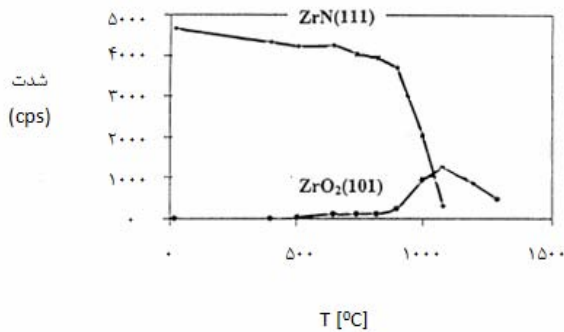
⁷ Ultra hard

⁸ The solid solution handening

⁹ Loading-unloading

¹⁰ Fisherscope

و پرک^۱ برای نانوکامپوزیت‌های نوع nc-TiN/a-Si₃N₄ و نوع nc-Tin/a- (Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ گزارش کرد که با کاهش اندازه بلوریت‌ها تا حدود ۳ nm، پایداری حرارتی افزایش می‌یابد. دمای نوبلورشدن مجدد از حدود ۸۵ °C برای d ≥ ۵ nm تا حدود ۱۱۵۰ °C برای d ≤ ۳ nm افزایش می‌یابد. برخلاف این، آن‌ها پذیرفتند که پایداری حرارتی کمتری برای نانوکامپوزیت‌های فوق سخت نوع M nc-M_nN/ که عبارت بود از Cu، Ni و غیره می‌باشد [۹]. شکل ۴ نشان می‌دهد که در آن ساختار فیلم Zr-Cu-N فوق سخت با سختی ۵۵ GPa قبل از آئیل بررسی شده است و فرآیند آئیل به صورت افزایش ۱۰۰ °C دما در هر مرحله از ۴۰۰ تا ۱۳۰۰ °C می‌باشد. خطوط انعکاسی (۱۱۱) ZrN قابل مشاهده است. شدت این خطوط تا دمای ۹۰۰ °C ثابت می‌باشد. در دمای بالای ۹۰۰ °C یک تغییر ساختار اتفاق می‌افتد. این به معنای آن است که پایداری حرارتی ساختار این پوشش بالاست. آزمایشات نشان‌دهنده پایداری حرارتی تقریباً یکسانی بین نانوکامپوزیت با فاز سخت و فاز نرم و نوعی که هر دو فاز سخت را داراست می‌باشد [۹].



شکل ۴- توسعه ساختار فیلم Zr-Cu-N حین آئیل حرارتی [۹].

۴-۴- مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌های نانوکامپوزیتی

بی‌شکل

پایداری حرارتی پوشش‌های سخت تا دمای ۱۰۰۰ °C به اندازه کافی جهت کاربردهای خاص از این پوشش‌ها مناسب نیست. مثال‌هایی از این کاربردها عبارتند از: ابزارهای برش برای برشکاری با سرعت بالا [۲۹]، پره‌های توربین برای ایستگاه‌های الکتریکی و موتورهای صنعت فضایی، قطعات مخصوص (باله‌های هدایت پل‌ها، نوک دماغه کشتی و غیره) برای صنایع هوایی با سرعت فوق‌العاده بالا، راکت‌ها و قطعات مصرفی سفینه‌های فضایی و غیره که کلیه این قطعات در معرض دماهای فوق‌العاده زیاد (بالای ۲۰۰۰ °C) در حین گردش فضایی قرار می‌گیرند [۳۰]. نیروی محرکه اصلی در این کاربردها صرفه‌جویی اقتصادی و کاهش زیاد مواد سمی و نامناسب در فضای جو می‌باشد. بنابراین حیاتی است که پوشش‌های محافظتی جدید جهت پایداری حرارتی بالای ۱۰۰۰ °C و هم زمان دارای اثر محافظتی خوب برای بستر در برابر اکسیداسیون در فضای خارج توسعه یابند. این دو نیاز فقط توسط پوشش‌های کامپوزیتی بی‌شکل حاصل می‌شوند، به این دلیل که مواد بی‌شکل دارای دانه نیستند. در مقایسه با مواد بلوری، در مواد بی‌شکل و در عدم حضور

فاصله بین منحنی‌ها مربوط به انرژی تغییر شکل پلاستیک می‌باشد و منطقه زیر منحنی بارگذاری تقریباً مربوط به انرژی تغییر شکل الاستیک می‌باشد. شکل ۳ نشان می‌دهد که تفاوت معناداری در پاسخ به ابزار سختی‌سنج با نوک الماسه بین فیلم‌های سخت و فوق سخت می‌باشد [۹].

۴-۱- اثر فاز نرم

مقدار اندازه‌گیری شده H و E* اجازه محاسبه H³/E*² را می‌دهد که این عامل اطلاعاتی در مورد مقاومت مواد به تغییر شکل پلاستیک به ما می‌دهد. هر چه این نسبت بیشتر باشد، مقاومت به تغییر شکل پلاستیک بیشتر می‌شود به عبارتی دیگر مواد با مدول الاستیک کمتر اجازه ایجاد مناطق وسیع‌تر بارگذاری را می‌دهند. بررسی‌های بیشتر نشان می‌دهد H، E* و W_e این نانوکامپوزیت‌ها بستگی به دو عامل میزان فاز نرم فلزی و نوع عنصری که فاز سخت را تشکیل می‌دهد، دارد [۹].

۴-۲- اثر فاز سخت

برای بررسی اثر فاز سخت، سیستم‌های Al-Cu-N [۲۰]، Zr-Cu-N، Ti-N [۲۴]، Ti-Al-N [۲۳]، Ti-Mo-N [۲۲]، N [۲۱]، کاندوایش مغناطیسی و شرایط مختلف رسوبدهی ایجاد شده است، بررسی و نتایج زیر به دست آمده است:

- فیلم‌ها با سختی یکسان، می‌توانند مقادیر متفاوتی از مدول یانگ موثر (E*) داشته باشد.
- میزان E* با ترکیب شیمیایی پوشش نانوکامپوزیتی یعنی انتخاب نوع عنصر به کار رفته در فاز سخت و نرم کنترل می‌شود.
- نانوکامپوزیت‌های حاوی دو فاز سخت (Ti-Al-N و Ti-Mo-N) و همچنین نانوبلورهای سخت نیتربیدی حاوی فلزات انتقالی (TiN و ZrN) مدول الاستیک بالاتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های حاوی فاز سخت و نرم می‌باشد.
- با کاهش E*، مقاومت به تغییر شکل پلاستیک افزایش می‌یابد.
- علاوه بر نوع و میزان فاز نرم و سخت در پوشش‌های نانوکامپوزیتی، ضریب سایز و تنش‌های بالا (با توجه به اندازه دانه پوشش) نیز روی خواص مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تاثیرگذار می‌باشد [۲۴، ۲۰].

۴-۳- مقاومت حرارتی پوشش‌های نانو کامپوزیتی

خواص منحصر به فرد پوشش‌های نانوکامپوزیتی به دلیل ساختار نانویی آن‌ها می‌باشد. ساختار نانو یک فاز پایدار فلزی می‌باشد. هنگامی که دمای کاری پوشش‌های نانوکامپوزیتی به دمای پایداری حرارتی پوشش (T_{nc stab}) و بالاتر از آن می‌رسد، مواد پوشش به دلیل فرآیند رشد دانه به مواد بلوری مرسوم تبدیل می‌شوند. رشد دانه سبب می‌شود که فازهای نانویی پوشش به فازهای بلوری جدید تبدیل شود [۲۸-۲۶]. به همین دلیل پوشش‌های نانوکامپوزیتی در دمای T > T_{nc stab} خواص منحصر به فردشان را از دست می‌دهند.

^۱ Veprek

مرز دانه، هیچگونه تماس بین اتمسفر خارج و مرز دانه به وجود نیامده و هرگونه برهم‌کنش بین جو و بستر حذف می‌شود [۱۲].

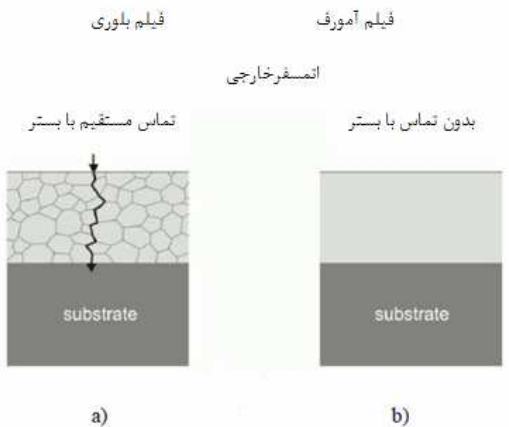
۴-۵- پوشش‌های کامپوزیتی پایه نیتریدی بی‌شکل

اخیراً دو کلاس جدید از پوشش‌های نانوکامپوزیتی بی‌شکل سخت غیراکسیدی بر پایه نیتریدها با پایداری حرارتی بالا 1000°C توسعه یافته‌اند:

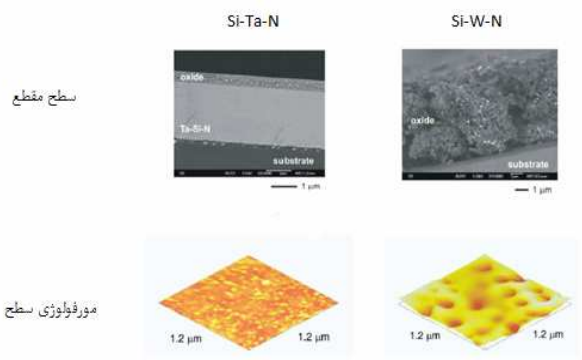
الف) $a-(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x)$ که میزان فاز $\text{a-Si}_3\text{N}_4$ حداقل ۵۰٪ بوده و $\text{Me}=\text{Ta, Zr, Ti, Al, Mo, W, \dots}$ می‌باشد [۳۱].

ب) $a-(\text{Si-B-C-N})$ با پیوندهای کووالانس قوی [۳۲، ۳۳].

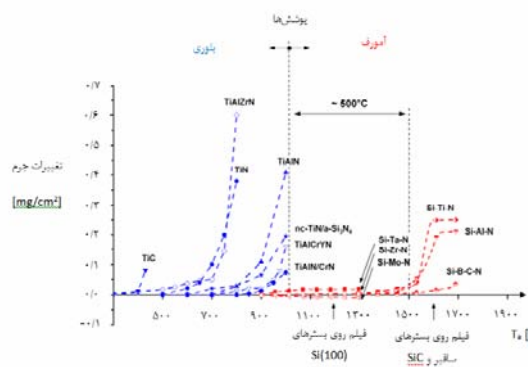
این پوشش‌های بی‌شکل با سختی بین ۲۰-۴۰ GPa توسط فرآیند کندوپاش غیرتعادلی ایجاد می‌شود. پایداری حرارتی این‌ها توسط نوبلور مواد بی‌شکل تعیین می‌شود. دمای نوبلور شدن (T_{eff}) بستگی دارد به: (۱) پایداری حرارتی تک تک فازها مثلاً MeN_x و SiN_y در پوشش $a-(\text{Si-Me-N})$. (۲) ترکیب عنصری اتمسفر آنیل و (۳) پایداری حرارتی بستری که در حین آنیل حرارتی توسط خودنفوذی عناصر بستر به پوشش و بالعکس محدود شده باشد. اگر از بسترهای پایدار حرارتی استفاده شده و یا بستر توسط یک لایه مانع پوشش داده شود، از اثر نفوذی عناصر بستر به داخل پوشش بی‌شکل حین نوبلور شدن می‌توان جلوگیری نمود [۱۲]. برخی از فلزات اکسید جامد تشکیل می‌دهند: مانند Ta_2O_3 ، TiO_2 ، ZrO_2 و غیره که پوشش این‌ها چگال بوده و سطحی صاف تشکیل می‌دهند. برخی دیگر نیز اکسید فرار تشکیل می‌دهند: مانند MoO_x ، WO_x و غیره که از فیلم کامپوزیتی $a-(\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MeN}_x)$ در حین حرارت‌دهی فرار کرده و باعث شده که پوشش متخلخل و سطحی زبر تشکیل شود [۱۲]. این اکسیدها بر مورفولوژی سطح پوشش به شدت اثر می‌گذارند. پوشش‌هایی با اکسیدهای جامد یک سطح صاف تشکیل می‌دهند ولی در پوشش‌هایی با اکسید فرار، سطحی زبر به دلیل ایجاد حفرات (کانال‌ها) حین خروج اکسید از پوشش در اثر حرارت‌دهی یا در محیط با دمای بالا تشکیل می‌شود [۱۲، ۳۰]. مقاومت به اکسیداسیون با افزایش جرم پوشش (Δm) بعد از حرارت‌دهی تا دمای Ta می‌باشد. Ta دمایی بوده که تغییر جرم واضحی در پوشش روی دهد. حداکثر دما (T_{max})، مقاومت به اکسیداسیون پوشش را تعیین می‌کند. شکل ۷ به وضوح نشان می‌دهد که پوشش‌های بلوری، OR کمتری نسبت به نوع بی‌شکل دارند (حداکثر تا 1000°C). یک بهبود مختصر در OR در پوشش‌هایی با فاز شیشه‌ای بین دانه‌های به وجود می‌آید. با این وجود OR پوشش‌های بی‌شکل بسیار بالاتر بوده و به راحتی از 1000°C بالاتر می‌رود. پوشش‌های بی‌شکل با پایداری حرارتی بیشتر (T_{eff} بالاتر)، بالاتری از خود نشان می‌دهند. در حین آنیل و یا دماهای کاری بیش از ضروری $T_{\text{diff.sub.elements}}$ است که از نفوذ عناصر از بستر به پوشش جلوگیری شود، چرا که این مطلب دمای نوبلور شدن مجدد (T_{eff}) پوشش را کاهش می‌دهد [۱۲].



شکل ۵- ارتباط بین جو و بستر پوشش‌های بلوری و بی‌شکل [۱۲].



شکل ۶- مقایسه سطح مقطع و ریخت‌شناسی دو نوع پوشش اکسیدی چگال و متخلخل [۱۲].



شکل ۷- بررسی مقاومت به اکسیداسیون پوشش‌های غیراکسیدی سخت.

همچنین پوشش‌های کامپوزیتی پایه اکسیدی از اکسیدهای استوکیومتری مانند $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ یا مولایت ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) تشکیل شده‌اند که این مواد قبلاً کاملاً اکسید شده‌اند و دیگر در حضور اکسیژن، اکسید نمی‌شوند. بنابراین هیچ‌گونه افزایش جرمی حین حرارت‌دهی در آن‌ها ایجاد نشده و ساختار به صورت بی‌شکل باقی می‌ماند. اگر این

ترکیبات غیراستوکیومیتری بودند، در حضور اکسیژن اکسیدشده و خواص آن‌ها تغییر می‌یافت [۱۲].

۵- پوشش‌های نانوکامپوزیتی تشکیل شده از نانودانه‌های

پخش شده در زمینه بی‌شکل

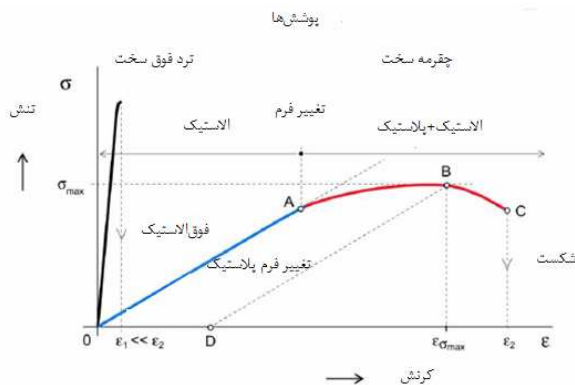
این پوشش‌ها را DNG/AM^۱ می‌نامند و به دو طریق تشکیل می‌شوند: (۱) توزیع نانودانه‌ها (فاز اول) در زمینه بی‌شکل (فاز دوم) حین رسوب‌دهی پوشش. مثال: کندوپاش هم‌زمان دو عنصر در مخلوطی از Ar و گاز واکنشی دیگر. (۲) رسوب‌دهی بعدی^۲ نانو مواد بی‌شکل [۱۲]. این پوشش‌ها هنگامی شناسایی می‌شوند که: (۱) فاصله زیاد بین نانودانه‌ها ml (۲-۱) $W \geq$ پیک پهن پرتو x فاز بی‌شکل روی پیک‌های شدت کم نانودانه‌ها هنگامی به خوبی نمایش داده می‌شوند که میزان فاز نانوبلوری از یک حد آستانه‌ای بیشتر شود. ml^3 یعنی تک لایه. هر دو فاز بلوری و بی‌شکل به شدت روی ترکیب و ساختار فازی و بنابراین خواص پوشش اثر می‌گذارند. انتخاب نوع و میزان عنصر و فاز ایجاد شده راه مؤثر در بهینه نمودن خواص فیزیکی و تابعی این پوشش می‌باشد. تشکیل نانوپوشش DNG/AM با خواص تریبولوژیک بهینه شده تحت عنوان پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت nc-MeC/a-c با سایش، فرسایش و خوردگی کم معرفی می‌گردند. در این پوشش‌ها ثابت سایش (μ) و ثابت خوردگی (k) پایین می‌باشد و منظور از Me پخش شده در زمینه بی‌شکل a-c کنترل می‌شود، با افزایش میزان اتم‌های C در پوشش، ساختار پوشش به تدریج از بلوری به نانوبلوری و در نهایت بی‌شکل تغییر می‌کند. پوشش MeC-a-c که در منطقه انتقالی بین نانوبلور و بی‌شکل قرار می‌گیرد، اغلب خواص تریبولوژیک خوبی از خود نشان می‌دهد ایجاد مقدار بهینه μ و k بسیار سخت بوده، به دلیل: (۱) اثرات مبهم تغییرات کم فاز نانوبلور و بی‌شکل روی μ و k ، (۲) ارتباط نزدیک تغییر ساختار با μ و k . به بیان دیگر تغییرات کم در ساختار پوشش منجر به تغییرات واضح در خواص مکانیکی مانند، سختی (H)، مدول یانگ مؤثر (E^*) و بازیابی الاستیک (W_e) می‌گردد. پس با کنترل مولفه‌های فوق می‌توان خواص تریبولوژیک پوشش را بهینه نمود [۱۲].

۶- پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت با چقرمگی افزایش

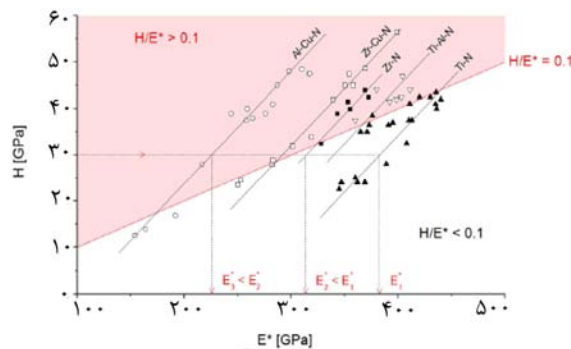
یافته

این پوشش‌ها، هم‌زمان سختی و چقرمگی را با هم دارا می‌باشند. همچنین به شدت الاستیک بوده و تغییر فرم پلاستیک کم و خواص برجهندگی (فتریت) هنگامی که تغییر شکل پلاستیک صفر باشد و یک مقاومت افزایش یافته به ترک از خود نشان می‌دهند. روش دستیابی به پوشش سخت، چقرمه و فتری به وسیله قانون هوک ($\sigma = E\varepsilon$) بیان می‌شود. با توجه به این رابطه، این پوشش‌ها باید دارای حداقل E در

سختی به دست آمده و تنش ثابت باشند [۱۲]. سختی پوشش‌های سخت و چقرمه و کاملاً فتری در محدوده ۲۵-۱۵ GPa می‌باشند: که برای بسیاری از کاربردها کافی می‌باشد. مزیت اصلی این پوشش‌ها مقاومت افزایش یافته آن‌ها به ترک می‌باشد و باعث ایجاد نسل جدیدی از پوشش‌های نانوکامپوزیتی سخت پیشرفته می‌گردند [۱۲]. وظایف جدید این پوشش‌ها عبارتند از: (۱) مدول یانگ پایین جهت تأمین $0.1 \leq H/E^* \leq 0.2$ بازیابی الاستیک بالا. اگر عنصری که به فلز پایه اضافه شود، به درستی انتخاب شود، پوشش‌هایی با خواص فوق حاصل می‌گردد. شکل ۹ نشان دهنده $H=f(E^*)$ وابستگی پنج پوشش نیتریدی Ti-، TiN، Zr-N، Al-Cu-N و Zr-Cu-N تهیه شده توسط کندوپاش مغناطیسی می‌باشد [۳۷، ۳۸].



شکل ۸- شمایی از منحنی تنش-کرنش برای پوشش‌های سخت فتری، چقرمه و ترد.



شکل ۹- کنترل مدول یانگ موثر پوشش‌های نیترید دوتایی با سختی یکسان، به وسیله عناصر افزوده شده انتخابی [۳۴، ۳۵].

در این شکل خط مستقیم یعنی $0.1 = H/E^*$ شکل را به دو منطقه بزرگتر و کوچکتر از ۰/۱ تقسیم می‌کند. این شکل نشان می‌دهد: (۱) مواد پوشش با سختی یکسان و ترکیب عنصری متفاوت، مدول یانگ متفاوتی از خود نشان می‌دهند. (۲) میزان E^* پوشش Me_1-Me_2-N نه فقط به میزان Me_2 اضافه شده به نیترید دوتایی Me_1N داشته بلکه به عنصر

^۱ Dissipated nanograin/amorphous matrix

^۲ Post-deposition

^۳ Mono layer

به H^3/E^{*2} در تعیین مقاومت پوشش به ترک می‌باشد. محتمل است که کمترین میزان E^* ، کلید مهمی در مقاومت به ترک می‌باشد.

- به طور کلی میزان فاز نانوبلور در زمینه بی‌شکل یک مولفه کلیدی مؤثر بر مولفه‌های H ، E^* ، W_e و H/E^* می‌باشد.

- تاکنون خواص مقاوم به ترک در مورد پوشش‌های نانوکامپوزیتی نانوبلور/بی‌شکل یک خواص منحصر به فرد برای پوشش‌های نانوبلور-نیتريد/بی‌شکل- نیتريد و نانوبلور-اکسید/بی‌شکل- اکسید بوده و دلیلی برای اینکه خواص مقاوم به ترک در سایر پوشش‌های نانوکامپوزیتی مشاهده نشده است، پیدا نشده است.

۷-۱- اثر ریزساختار پوشش به مقاومت به ترک

به طور کلی پوشش با ریزساختار ستونی و $H/E < 0.1$ جهت کاربرد پوششی سخت با چقرمگی و مقاومت به ترک بالا مناسب نمی‌باشد. به علاوه در مورد پوششی با خواص مکانیکی مطلوب $H/E^* > 0.1$ ولی ریزساختار ستونی، باز هم حین بار دچار ترک می‌گردد. پس عامل ریزساختار بر خواص مکانیکی غالب بوده و حتماً برای داشتن خواص مقاوم به ترک مطلوب در پوشش، ریزساختاری چگال و غیرستونی لازم می‌باشد [۱۲].

۷-۲- پوشش‌های سخت و مقاوم به ترک چگال با ریزساختار بدون جهت

در پوشش‌های مقاوم به ترک و چقرمه، نکته مهم جلوگیری از ایجاد پوشش با ساختار ستونی می‌باشد. راه چگونگی کنترل میکروساختار پوشش بر اساس مدل‌های منطقه ساختاری (SZM) می‌باشد [۴۲-۴۴]. ریزساختار پوشش کنترل می‌شود با: (۱) نسبت T_s/T_m در تبخیر. (۲) نرخ T_s/T_m و بمباران ذرات خنثی (ρ) و بمباران یونی (U_s, i_s, α_D) در کندوپاش. (۳) افزودن اتم‌های انتخابی. در نتیجه دو مولفه کلیدی که سازوکار رشد پوشش را کنترل می‌کند، عبارت است از: (۱) انرژی دریافت شده از رشد پوشش به وسیله حرارت‌دهی مرسوم (T_s/T_m) و یا به وسیله حرارت‌دهی در مقیاس اتمی (p, U_s, i_s, α_D) و (۲) مشارکت یک یا چندین عنصر انتخاب شده در فلز پوشش پایه. مولفه اول روش مرسوم و شناخته شده‌ای بوده و مولفه دوم در شکل ۲۲ بیان شده است. با توجه به آزمایشات ثابت شده است که فیلم‌های بلوری با کیفیت بالا و چگال و سطحی صاف و میکروساختاری عاری از معایب در منطقه T مدل منطقه ساختاری (SZM) تشکیل شده و توسط تورنتن^۱ توسعه یافته است [۳۷].

Me_1 که فاز نیتريد دوتایی را تشکیل می‌دهد نیز بستگی دارد، (۳) همه نیتريدها $H/E^* > 0.1$ را نشان نمی‌دهند و (۴) مواد پوشش با $H/E^* > 0.1$ فقط در حالتی که Me_1 و Me_2 به درستی انتخاب شوند، به وجود می‌آیند. در این حالت پوشش‌ها می‌توانند هر دو ویژگی سختی و چقرمگی را با هم داشته باشند.

۷- پوشش‌های سخت با مقاومت افزایش یافته به ترک

این قبیل پوشش‌ها یک دیدگاه جدید در زمینه پوشش‌های سخت می‌باشد. آزمایشات انجام شده نشان می‌دهد که پوشش‌های سخت با ویژگی چقرمگی و مقاومت به ترک به وسیله نسبت $H/E^* > 0.1$ و بازیابی الاستیک 60% $We \geq$ شناخته می‌شوند [۳۶، ۳۷]. این واقعیت در سه پوشش سخت و در عین حال مقاوم به ترک [۳۶] Zr-Al-O، [۳۷] Al-Cu-O و [۳۸] Al-O-N بررسی شده است. نتایج نهایی حاصل از آزمایشات روی این پوشش‌ها عبارتند از:

- دلیل مقاومت به ترک افزایش یافته پوشش، توزیع وسیع‌تر بار اعمالی بر پوشش می‌باشد. این یافته، اهمیت بالای این پوشش و کاربردهای فراوان آن را بر روی بسترهایی منعطف مانند قطعات الکترونیکی، نانومیکروالکترونیکی و غیره را نشان می‌دهد.
- با افزایش H/E^* پوشش، H و W_e نیز افزایش می‌یابد.
- مقاومت به ترک پوشش نه فقط به عوامل مکانیکی، بلکه به تنش‌های بالا ایجاد شده حین رشد پوشش نیز بستگی دارد. مطابق انتظار با کاهش فشار کل ($P_T = P_{AT} + P_{O_2}$)، تنش‌های بالا (σ) فشاری بالاتری مشاهده گردید. در واقع σ بالاتر کمک به بستن ترک‌ها در پوشش بعد از حذف بار اعمالی می‌نماید.
- دو پوشش با ضخامت یکسان و تنش‌های بالا متفاوت که روی بستر Si (۱۰۰) رسوب داده شده بود، از نظر خواص مکانیکی در جدول ۱ بررسی گردید.

جدول ۱- بررسی خواص مکانیکی پوشش‌هایی با ضخامت یکسان و تنش‌های بالا متفاوت [۳۷].

ترک‌ها	σ	*H/E	We	*E	H	Cu	فیلم
	[GPa]		[%]	[GPa]	[GPa]	[%]	
آری	-۰/۴	۰/۰۷۳	۴۹/۴	۱۰۰	۷/۳	۰	a
آری	-۲/۲۳	۰/۰۹۰	۷۵/۵	۱۱۱	۱۰	۲	b
نه	-۲/۳۲	۰/۱۱۲	۶۶/۶	۱۳۰	۱۴/۵	۳/۳	c
نه	-۲/۲۴	۰/۱۲۴	۷۱/۰	۱۳۵	۱۶/۷	۶/۲	d
نه	-۲/۲	۰/۱۲۹	۷۴/۸	۱۴۳	۱۸/۵	۹/۷	e

جدول ۱ نشان می‌دهد که هر دو پوشش مقدار یکسان W_e و H^3/E^{*2} (مقاومت به تغییر شکل پلاستیک) داشته، در حالی که E^* و H/E^* متفاوتی دارند که این مطلب نشان دهنده نقش پررنگ‌تر نسبت H/E^*

¹ Thorenton

پوشش کم باشد، تشکیل می‌شود). این مطلب توسط آزمایشات و در مورد پوشش‌های نانوکامپوزیتی دوفازی Zr-Cu-N با مقادیر کم مس (۱/۲٪) و زیاد مس (۲٪) تأیید شده است. به علاوه ثابت شده است که حداقل ۷٪ مس در این پوشش باعث تشکیل پوشش Zr-Cu-N چگال دانه‌بندی شده و عاری از ساختار ستونی کافی می‌باشد. به طور خلاصه می‌توان گفت که افزودن عناصر انتخاب شده در مقادیر مناسب نه فقط روی H ، E^* و W_e ، بلکه روی ریزساختار هم مؤثر می‌باشد [۱۲].

۳-۷) تشکیل پوشش‌های سخت با ریزساختار چگال در دمای پایین نزدیک دمای اتاق

در گذشته یک نیاز ضروری جهت کنترل تشکیل فیلم‌های نانوکامپوزیتی سخت روی بسترهای حساس به حرارت مانند ورقه‌های پلیمری، پلاستیک‌ها، پلی‌کربنات‌ها، منسوجات و غیره وجود داشت. تعداد زیادی از فیلم‌ها به خصوص فیلم‌های پایه اکسیدی هنگامی که رسوبدهی می‌شدند بر بسترها بدون حرارت دهی، ساختار بی‌شکل از خود نشان می‌دادند. پس، نوع دیگری از انرژی دریافت شده جهت رشد فیلم روی یک بستر حرارت ندیده به کار گرفته شد تا نانوتیلور یا بلوری شدن کامل حین رشد فیلم تحریک شود [۱۲].

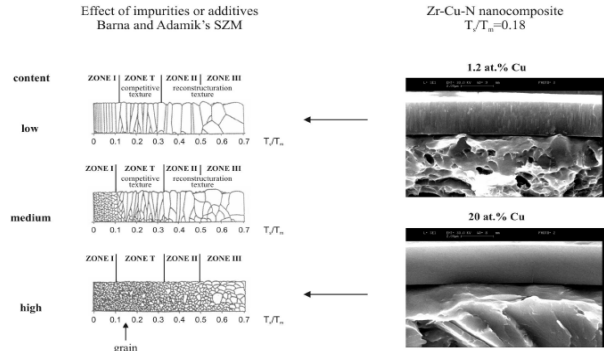
انرژی دریافت شده جهت رشد فیلم از دو جزء اساسی تشکیل شده است؛ $E_p = E_s + E_p$ ، که E_s انرژی دریافت شده به وسیله حرارت دهی بستر و E_p انرژی دریافت شده به وسیله بمباران ذرات (یون‌ها و ذرات خنثی) که می‌باشد. این مطلب اصول تشکیل فیلم‌های نانوتیلور روی بسترهای حرارت دیده نشده می‌باشد [۱۲].

۸- نتیجه‌گیری

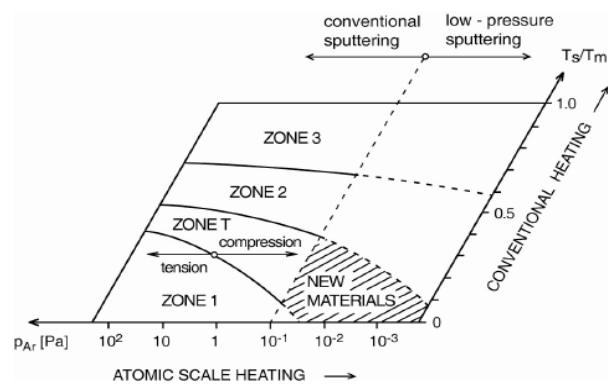
پوشش‌های نانو کامپوزیتی با اندازه دانه $d < 100 \text{ nm}$ ، نسل جدیدی موادی هستند که خواص جدید تابعی، فیزیکی و خدمتی از خود نشان می‌دهند. از جمله خواص منحصر به فرد مواد دارای این پوشش‌ها می‌توان به مقاومت به حرارت بالا، سختی بالا و در عین حال مقاوم به ترک، سختی همراه با چقرمگی مطلوب و غیره اشاره نمود. در مقیاس بزرگ و صنعتی، روش‌های PVD بر پایه کندوپاش مناسب‌ترین روش جهت سنتز پوشش‌های نانو کامپوزیتی معدنی می‌باشد.

¹ Barna and Adamik

² Globular



شکل ۱۰- بررسی اثر میزان عنصر افزوده شده روی ریزساختار پوشش و مقایسه آن با مدل منطقه- ساختار بارنا و آدامیک [۴۰، ۴۱].



شکل ۱۱- شمای مدل منطقه- ساختار دوبعدی تورتنن گسترده شده در منطقه کم فشار کندوپاش [۱۲].

شکل ۱۰ مقایسه تبدیل تدریجی ریزساختار از حالت تک فاز (با مقدار کمی عنصر اضافه شده) تا ریزساختار دوفازی با افزایش مقدار اتم اضافه شده که توسط بارنا و آدامیک^۱ با آزمایش پیش‌بینی شده است، می‌باشد. تطابق بین SZM و آزمایش بسیار خوب می‌باشد. افزودن ناخالصی‌ها و اتم‌ها، رشد دانه را متوقف و جوانه‌زنی مجدد دانه‌ها را ترغیب می‌کند. این فرایند منجر به تشکیل یک ساختار دانه‌ای کروی^۲ که از مقادیر کم تا زیاد T_s/T_m با افزایش مقدار اتم‌های افزوده شده گسترده شده است، می‌شود. بدین طریق تشکیل پوشش چگال بدون ساختار ممکن می‌شود. (ساختار ستونی در منطقه یک SZM به دلیل اعمال اثر شادوینگ در پوشش‌های تک فاز در فشار گاز کندوپاش بیشتر از 0.5 Pa و میزان کم T_s/T_m هنگامی که تحرک سطحی اتم‌های برخورد کننده به سطح

۹- مراجع

1. S. Vepřek, J. Vac., "Nanostructure formation during deposition of TiN/SiNx nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering", Sci. Technol. A17 Ž. 97, 114327 1999.
2. J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coatings", Surf. Coat. Technol. 125, 322-330, 2000.

3. A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, "Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings", *Thin Solid Films* 370 Ž. 223, **2000**.
4. C. Mitterer, J. Musil, F. Hofer, "Microstructure and property relationships for hard nanocomposite ceramic coatings", Invited paper at the ICMCTF-2000, ICMCTF-2000, San Diego, USA, 2000 ŽApril **2000**.
5. R. W. Siegel, G. E. Fougere: Grain size dependent mechanical properties in nanophase materials, in Proc. Mat. Res. Soc. Symp. 362, Grant H. J., Armstrong R.W., Otoni M. A., Ishizaki K. (Eds.), Inter. Res. Soc. Symp. Proceedings, Warrendale, PA, 219-229, **1995**.
6. S. Vepřek, S. Reiprich: A concept for the design of novel superhard coatings, *Thin Solid Films* 265, 64-71, **1995**.
7. H. Gleiter, "Nanostructured materials: State of the art and perspectives", *Nanostructured Materials* 6, 3-14, **1996**.
8. K. Lu: Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, *Mater. Sci. Eng. R16*, 161-221, **1996**.
9. J. Musil, J. Vlček, "Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties", *Surf. Coat. Technol.* 142-144, 557-566, **2001**.
10. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, "Recent advances of superhard nanocomposite coatings: A review", *Surf. Coat. Technol.* 167, 113-119, **2003**.
11. A. Leyland, A. Matthews, "Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy metal coatings", *Surf. Coat. Technol.* 177-178, 317-324, **2004**.
12. J. Musil, "Hard nanocomposite coatings, thermal stability, oxidation resistance and toughness", *surface and coating technology*, 207, 50-65, **2012**.
13. E. O. Hall, "The deformation and ageing of mild steel: III Discussion and results", *Proc. Phys. Soc. B64*, 747-753, **1951**.
14. N. J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals", *J. Iron Steel Inst.* 174, 25-28, **1953**.
15. J. Musil, P. Baroch, P. Zeman, "Hard nanocomposite coatings. Present status and trends, Chapter 1 in Plasma Surface Engineering Research and its Practical Applications", R. Wei (Ed.), Kerala, Research Signpost, 1-34, **2008**.
16. J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskočil, V. Valvoda, "Influence of deposition rate on properties of reactive sputtered TiN films. Vacuum", 38 (1988) 459 *Thin Solid Films* 167 Ž, 107, **1988**.
17. C. S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjines, A. Karimi, F. Levy, "Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite", *Surf. Coat. Technol.* 201 4219-4229, **2006**.
18. C. S. Sandu, R. Sanjines, M. Berkahoul, F. Medjani, F. Levy, "Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron co-deposition", *Surf. Coat. Technol.* 201, 4083-4089, **2006**.
19. Y. H. Lu, Y. G. Shen, "Nanostructure transition: From solid solution Ti (N, C) to nanocomposite Ti (N, C)/a-(C, CNx)", *Appl. Phys. Lett.* 90 221913, **2007**.
20. J. Musil, H. Hrubý, P. Zeman, R. Čerstvý, P. H. Mayrhofer, "Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering, Garmisch-Partenkirchen", Germany, ŽContributed paper ICPSE-7, Sept. 17-21, Paper -P:11:12, **2000**.
21. J. Musil, P. Zeman, H. Hrubý, P. Mayrhofer, "Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 120-121 Ž. 179, **1999**.
22. F. Regent, J. Musil, "Magnetron sputtered Cr-Ni-N and Ti-Mo-N films. Comparison of mechanical properties, Garmisch-Partenkirchen", Germany, ŽSept. 17-21, 2000, paper -P 02:14, **2000**.
23. J. Musil, H. Hrubý, "Nanostructured CrAlN films prepared at different pulse widths by pulsed DC reactive sputtering in Facing Target Type System", *Thin Solid Films* 365 Ž. 104, **2000**.
24. Z. Soukup, "Formation of nanocomposite Ti-Cu-N films by magnetron sputtering, University of West Bohemia", Plzen, Czech Republic, 2000 ŽPh. D. Thesis Žinzech., June **2000**.
25. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, "High-temperature properties of nanocomposite TiB_xN_y and TiB_xC_y coatings", ICMCTF-2000, 2000, San Diego, USA, ŽPaper_B1-2-2-1, **2000**.
26. L. Hultman, "Thermal stability of nitride thin films", *Vacuum* 57 (1), 1-30, **2000**.
27. R. A. Andrievskii, "Thermal stability of nanomaterials, Russian Chemical Reviews", 71(10), 853-866, **2002**.
28. C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, J. Musil, "Thermal stability of PVD hard coatings", *Vacuum* 71(1-2), 279-284, **2003**.
29. G. Erkens, "New approaches to plasma enhanced sputtering of advanced hard coatings", *Surf. Coat. Technol.* 201, 4806-4812, **2007**.
30. M. Tului, G. Marino, T. Valente, "Plasma spray deposition of ultra temperature ceramics", *Surf. Coat. Technol.* 201, 2103, **2006**.
31. R. W. Siegel, "Cluster-assembled nanophase materials", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 21, 559-579, **1991**.
32. J. Musil, J. Sicha, D. Herman, R. Čerstvý, "Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic thin TiO₂ films using pulsed magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A* 25 (4), 666-674, **2007**.
33. J. Vlček, K. Rusnak, V. Hajek, "Reactive magnetron sputtering of CN_x films: Ion bombardment effects and process characterization using optical emission spectroscopy", *J. Appl. Phys.* 86, 3646-3654, **1999**.
34. J. Musil, J. Vlček, "Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties", *Surf. Coat. Technol.* 142-144, 557-566, **2001**.
35. J. Musil, J. Vlček, F. Regent, F. Kunc, H. Zeman, "Hard nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering", *Key Eng. Mater. Vols. 230-232*, 613-622, **2002**.
36. J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvý, "Transparent Zr-Al-O oxide coatings with enhanced resistance to cracking", *Surf. Coat. Technol.* 206, 2105-2109, **2011**.
37. J. Blažek, J. Musil, P. Stupka, R. Čerstvý, J. Houška, "Properties of nanocrystalline Al-Cu-O films reactively sputtered by dc pulse dual magnetron", *Appl. Surf. Sci.* 258, 1762-1767, **2011**.
38. J. Musil, M. Meissner, R. Jílek, T. Tolg, R. Čerstvý, "Structure and mechanical properties of Al-O-N nanocomposite films reactively sputtered by dc pulsed dual magnetron with pulsed inlet of oxygen gas", *Surf. Coat. Technol.*, in press, **2012**.
39. J. A. Thornton, "High rate thick films growth", *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7, 239-260, **1977**.
40. P. B. Barna, M. Adamik, "Growth mechanisms of polycrystalline thin films, in Science and Technology of Thin Films", F. C. Matarotta, G. Ottaviani (Eds.), World Scientific Publishing Co, Singapore, 1-28, **1995**.
41. P. B. Barna, M. Adamik, "Formation and characterization of the structure of surface coatings", *Kluwer Academic Publishers, the Netherlands*, 279-297, **1997**.