

## Si 함량에 따른 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 미세구조와 기계적 특성의 변화에 관한 연구

홍영수<sup>a</sup>, 권세훈<sup>b</sup>, 김광호<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>부산대학교 재료공학부, <sup>b</sup>부산대학교 하이브리드소재 솔루션 국가핵심연구센터

### Effect of Si on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Al-Si-C-N Coatings

Young Su Hong<sup>a</sup>, Se Hun Kwon<sup>b</sup>, Kwang Ho Kim<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>b</sup>National Core Research Center for Hybrid Materials Solution, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received April 13, 2009 ; revised April 29, 2009 ; accepted April 30, 2009)

#### Abstract

Quinary Ti-Al-Si-C-N films were successfully synthesized on SUS 304 substrates and Si wafers by a hybrid coating system combining an arc ion plating technique and a DC reactive magnetron sputtering technique. In this work, the effect of Si content on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-C-N films were systematically investigated. It was revealed that the microstructure of Ti-Al-Si-C-N coatings changed from a columnar to a nano-composite by the Si addition. Due to the nanocomposite microstructure of Ti-Al-Si-C-N coatings, the microhardness of The Ti-Al-Si-C-N coatings significantly increased up to 56 GPa. In addition the average friction coefficients of Ti-Al-Si-C-N coatings were remarkably decreased with Si addition. Therefore, Ti-Al-Si-C-N coatings can be applicable as next-generation hard-coating materials due to their improved hybrid mechanical properties.

*Keywords: Ti-Al-Si-C-N, Hybrid coating system, Microstructure, Mechanical properties*

## 1. 서 론

Ti-Al-N 코팅막은 종래의 TiN 코팅막에 비해 높은 경도와 800°C 이상의 우수한 내산화 특성으로 인하여 기계가공 분야에 사용되는 공구 및 장치의 수명향상을 위한 보호막으로 활발히 적용되어 왔다<sup>1-5)</sup>. 그러나, Ti-Al-N 코팅막은 산업 발전에 따른 더 우수한 기계적 및 내산화 특성에 대한 요구가 제기되었으며, 특히 상대적으로 높은 마찰계수를 가져<sup>6)</sup> 윤활 특성이 좋지 않은 점이 문제점으로 지적되어 이에 대한 개선이 필요하다.

이와 같은 요구에 따라, 최근 Ti-Al-N 코팅막의

성능 향상을 위한 다양한 4성분계 코팅막에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다<sup>6-12)</sup>. Ti-Al-N 코팅막에 C를 첨가한 Ti-Al-C-N 코팅막의 경우, Ti-Al-N 격자 내의 C원자가 N 원자를 치환고용하고 있는 미세구조와 비정질 카본층 형성으로 인해 Ti-Al-N 코팅막보다 더 향상된 기계적 특성과 뛰어난 내마모 특성을 나타낸다고 보고되었다<sup>6,13,14)</sup>. 한편, Ti-Al-N 코팅막에 Si를 첨가한 Ti-Al-Si-N 코팅막은 50 GPa 이상의 초고경도와 우수한 내마모, 내산화 특성을 가져 많은 주목을 받고 있는데, 이는 나노결정 TiN과 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 구성된 Ti-Al-Si-N 코팅막의 나노복합체 구조에서 기인한 것으로 보고되고 있다<sup>15-17)</sup>. 그러나 최근 기계가공 분야의 급속한 발전에 따라 고경도는 물론이고, 내산화, 내마모 특성 등 다양한

\*Corresponding author. E-mail : kwhokim@pusan.ac.kr

특성을 동시에 가지는 다기능성 코팅막을 요구하고 있으며, 4성분계 Ti-Al-C-N과 Ti-Al-Si-N 코팅막의 장점을 결합시킨 5성분계 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 경우 50GPa 이상의 초고경도와 뛰어난 내마모 및 고온 내산화 특성을 가져 이러한 요구에 부응할 수 있을 것이라 기대된다.

본 논문에서는 이러한 4성분계 Ti-Al-C-N과 Ti-Al-Si-N 코팅막의 장점을 결합시킨 5성분계 Ti-Al-Si-C-N 코팅막을 아크이온플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid Coating System)을 사용하여 합성하였다. 특히, Si의 함량에 따른 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 미세구조와 기계적 특성의 변화를 체계적으로 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 아크이온플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering)법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid Coating System)을 이용하여 Ti-Al-Si-C-N 코팅막을 실리콘(Si) 웨이퍼와 SUS 304 기판 위에 증착하였다. 본 연구에서 사용된 하이브리드 코팅 시스템은 이전의 연구들에서 이미 보고되어 있다<sup>6,19,22</sup>. Ti-Al-Si-C-N 코팅막 증착을 위하여 Ti<sub>3</sub>Al(99.99%) 타겟을 장착한 arc cathode gun과 Si(99.99%) 타겟을 장착한 sputter gun을 챔버의 각 벽면에 설치하였으며, 두 gun 사이에 회전이 가능한 수직 시편 지지대(holder)를 위치시켰다. 증착 시, Ar(99.999%) 가스는 Si sputter 타겟 근처로 직접 유입하였고, CH<sub>4</sub>(99.999%)와 N<sub>2</sub>(99.999%)가 혼합된 가스는 시편지지대 근처로 유입하였고, 증착 온도는 300°C로 고정하였다. 기판 표면의 불순물 제거를 위하여, 먼저 Si 웨이퍼와 경면으로 잘 연마된 SUS 304 기판을 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정시킨 후, 다시 진공 챔버 내에서 -600 V의 바이어스(bias) 전압을 이용하여 32 Pa의 Ar 분위기에서 15분간 이온 세정(ion bombardment)과정을 거친 후 증착을 진행하였다. 본 연구의 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 증착조건은 표 1에 나타내었다.

증착된 코팅막의 두께는 단차 두께 측정기( $\alpha$ -STEP)로 측정하였다. 코팅막 내의 Ti, Al, Si, C, N의 조성비는 전자 탐침 미량 분석기(electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정하였고, Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 결정성을 확인하기 위하여 Cu-K $\alpha$  선을 이용한 X-선 회절 분석(X-ray Diffractometer, Bruker, D8 ADVANCE)을 실시하였다. 또한 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 표면과 단면을 관

Table 1. Typical deposition conditions of Ti-Al-Si-C-N coatings by a hybrid coating system

Base pressure	6.6×10 <sup>-3</sup> Pa	
Working pressure	1.8×10 <sup>-1</sup> Pa	
CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> gas ratio	3:2	
Target material	Arc	Sputter
	Ti <sub>3</sub> Al (99.99%)	Si (99.99%)
Arc current for Ti <sub>3</sub> Al	60 A	
Sputter current for Si	0-2.0 A	
Deposition time	60 min	
Deposition temperature	300°C	
Rotational speed of substrate holder	25 rpm	

찰하기 위해 전계 방출형 주사 전자현미경(field emission-scanning electron microscope: FE-SEM, Hitachi, S-4800)이 사용되었으며, 코팅막의 화학적 결합상태는 X-선 광전자 분광 법(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250, KBSI)을 사용하여 분석하였다. Ti-Al-Si-C-N 코팅막 내의 구조적인 정보는 400 kV의 전계 방출형 투과 전자현미경(field emission-transmission electron microscope: FE-TEM, JEOL-400FX)을 이용한 제한 시야 회절(selected area diffraction pattern: SADP)기법으로 분석하였다. 코팅막의 미세경도는 25 g의 하중에서 knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였으며, 마찰과 마모특성을 관찰하기 위하여 전형적인 ball-on-disk을 사용하였다. 내마모 시험은 Steel ball(직경 6.34 mm, 평균강도 700 H<sub>v0.2</sub>)을 상대재(counterpart material)로 하여 1 N의 수직하중과 0.157 m/s의 sliding speed의 조건으로, 약 20°C의 온도와 25-30%의 상대습도의 분위기에서 행하여졌다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 미세구조

표 2는 Ti<sub>3</sub>Al 타겟에 가하는 전류를 60 A로 고정시키고, Si 타겟에 가하는 스퍼터 전류를 변화시키

Table 2. Compositional changes in Ti-Al-Si-C-N coatings as a function of Si sputter current

Si sputter current (A)	Ti (at.%)	Al (at.%)	Si (at.%)	C (at.%)	N (at.%)
0	30	9	0	13	48
0.6	25	5.7	4.7	13.5	50.6
1.2	19	4.6	9.8	13.6	53
2	15.2	3.5	15.3	12	54

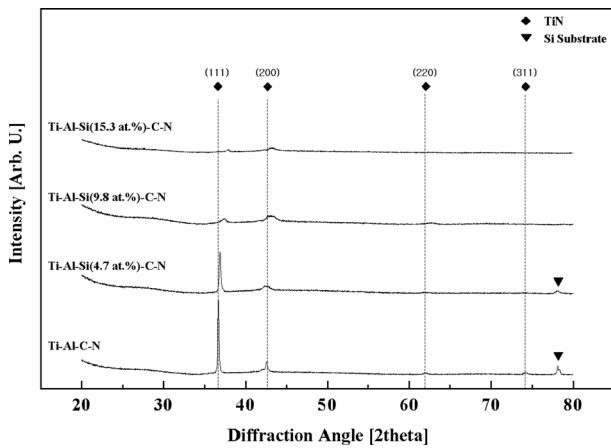


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ti-Al-Si-C-N coatings with various Si contents.

며 합성한 Ti-Al-Si-C-N 코팅막 내의 Ti, Al, Si, C, N의 조성 변화를 나타낸다. Ti-Al-Si-C-N 코팅막 내의 Si의 함량은 스퍼터 전류를 0~2.0 A까지 증가시키며 따라 0~15.3 at.%까지 증가하였다. 반면, Ti와 Al의 함량은 Si의 함량이 증가함에 따라 각각 30~15.2 at.%와 9~3.5 at.%로 감소하였다. 그러나 코팅막 내의 C의 함량은 Si의 함량이 증가함과 상관없이 약 13 at.%로 거의 변함이 없는 것을 확인할 수 있었고, N의 함량은 Si의 함량이 증가할수록 다소 증가하는 양상을 나타냈다.

그림 1은 다양한 Si 함량에 따른 Ti-Al-Si-C-N 코

팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 회절 패턴은 (111), (200), (220)의 다배향성을 가지는 면심입방구조의 (FCC) TiN 결정으로 성장했음을 관찰할 수 있었다<sup>18)</sup>. Ti-Al-Si-C-N 코팅막에 Si 함량이 증가할수록 피크의 강도는 점차 감소하였고, Si 함량이 15.3 at.%일 때 피크가 거의 사라짐을 확인할 수 있었다. 또한 Si 함량이 증가함에 따라 피크의 위치가 고각으로 이동(shift) 되었으며, 동시에 피크의 폭이 넓어지는 퍼짐(broadening) 현상을 나타내었다. 일반적으로 XRD 피크의 퍼짐 현상은 결정입자 크기의 감소와 결정내의 불균일한(non-uniform) 잔류응력의 존재 때문이라고 알려져 있으며<sup>19)</sup>, TiN, Ti-Al-N 코팅막에 Si가 첨가됨으로 회절 피크가 고각으로 이동(shift) 하는 현상은 TiN 격자내의 Ti 원자가 보다 작은 Si 원자로 치환고용 됨에 따라 나타나는 현상으로 알려져 있다<sup>20-23)</sup>. 본 연구의 X-선 회절 패턴에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 TiSi<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 등의 결정상에 부합되는 회절 피크는 관측되지 않았으며, 이로부터 본 실험에 의한 Ti-Al-Si-C-N 코팅막내의 Si는 결정 내에 고용되었거나 비정질상으로 존재한다는 것을 예측할 수 있다.

그림 2는 Si 첨가에 따른 박막의 횡단면(cross-section)과 표면을 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰한 이미지를 나타낸다. 그림 2의 (A)

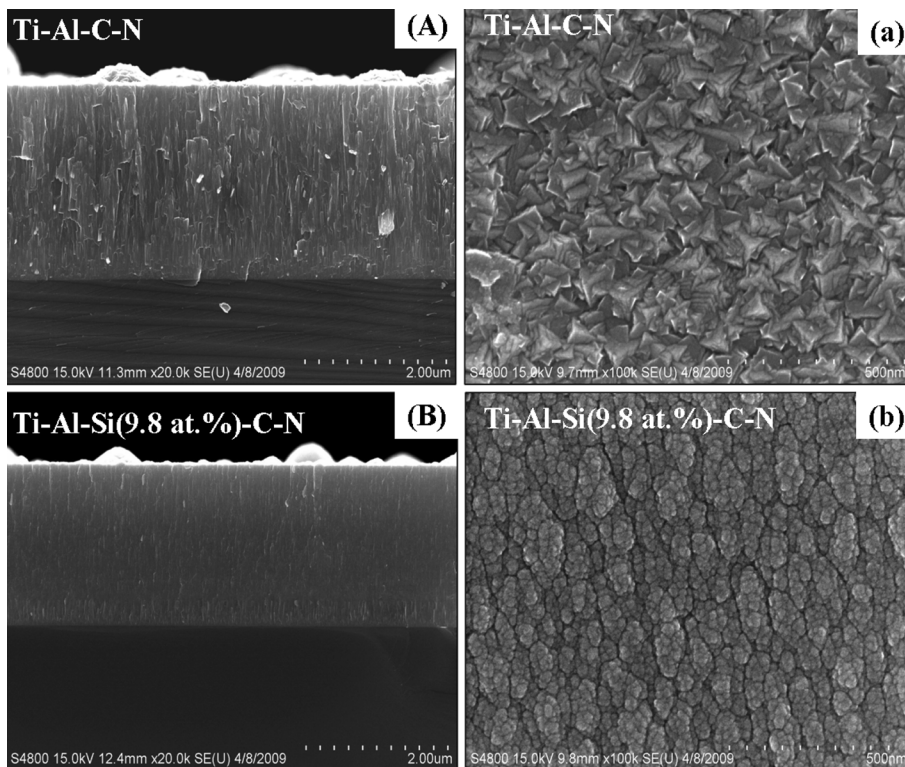


Fig. 2. Cross-sectional and Surface SEM images of Ti-Al-C-N (A and a) and Ti-Al-Si(9.8 at.%)<math>-C-N</math> (B and b) coatings.

와 (a)는 Ti-Al-C-N 코팅막의 횡단면과 표면의 이미지를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ti-Al-C-N 코팅막은 비교적 크고 잘 발달된 주상조직(columnar structure)으로 성장된 것을 알 수 있으며, 표면의 경우 결정립과 결정립 사이에 미세한 빈 공간(micro void)이 형성된 것을 확인할 수 있다. 그림 2의 (B)와 (b)는 Si의 함량이 9.8 at.%인 Ti-Al-Si(9.8 at.%)<sub>2</sub>-N 코팅막의 횡단면과 표면의 이미지를 나타낸다. Ti-Al-Si(9.8 at.%)<sub>2</sub>-C-N의 경우 Ti-Al-C-N에 비해 매우 주상조직이 아닌 매우 미세한 조직으로 이루어져 있으며, 표면의 경우 둥근 모양을 가지는 매우 치밀한 형상을 볼 수 있다. 이러한 현상은 고용한을 초과하여 첨가된 Si가 결정경계에서 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 형성하여 석출됨에 따라 주상형의 결정립에서 둥글고 매우 작은 크기의 결정립으로 변하는 결정립 미세화 현상의 발생에 따른 것이라고 보고되었<sup>22)</sup>, 본 연구의 결과와도 잘 일치한다. 또한 Si의 코팅막 내 결합 상태를 알아보기 위해 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 Si 2p 전자의 결합에너지를 분석한 결과 103.6 eV의 위치와 101.0 eV의 결합에너지를 가지는 위치에서 피크가 발견되었으며 이는 각각 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiC의 결합에너지와 잘 일치하였다<sup>24,26)</sup>.

이와 같은 미세구조의 변화를 확인하기 위해, Ti-Al-C-N 코팅막과 9.8 at.%의 Si 함량을 가지는 Ti-Al-Si(9.8 at.%)<sub>2</sub>-N 코팅막의 시편을 전계 방출형 투과 전자현미경(FE-TEM)을 이용한 제한 시야 회절(SADP) 기법으로 분석하였다. 그림 3은 Ti-Al-C-N 코팅막과 Ti-Al-Si(9.8 at.%)<sub>2</sub>-N 코팅막의 제한 시야

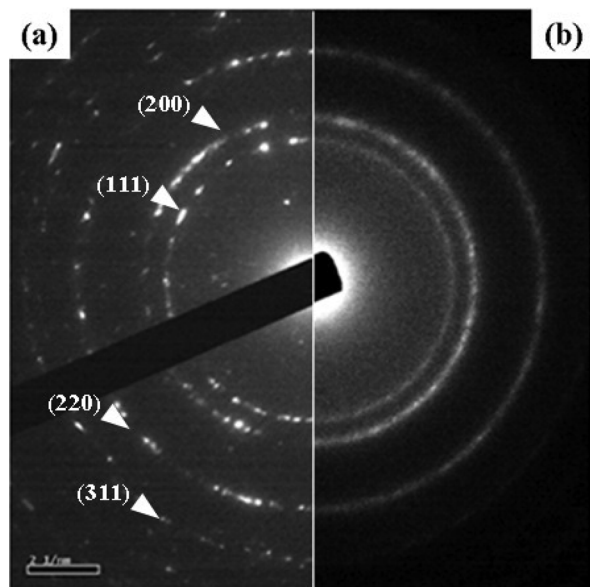


Fig. 3. SADP (Selected Area Diffraction Pattern) Images of Ti-Al-C-N (a) and Ti-Al-Si(9.8 at.%)<sub>2</sub>-C-N (b) coatings.

회절 패턴을 보여준다. 그림 3의 (a)의 Ti-Al-C-N 코팅막의 패턴은 비교적 크고 주상형의 조직을 가지는 미세구조의 패턴을 잘 나타내고 있다. 그림 3의 (b)의 Si 함량이 9.8 at.%인 Ti-Al-Si(9.8 at.%)<sub>2</sub>-C-N 코팅막의 패턴은 다배향성의 매우 작은 결정질을 가지는 미세구조의 패턴을 잘 나타내고 있으며, 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiC가 석출됨에 따라 회절 패턴의 퍼짐(broadening) 현상이 나타남을 볼 수 있다. 이 결과는 그림 1의 XRD 결과와 잘 일치되며, 또한 나노결정질(Ti,Al,Si)N과 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 구성된 4 성분계 Ti-Al-Si-N의 제한 시야 회절 패턴과도 잘 일치한다<sup>22)</sup>.

따라서 본 연구의 X-선 회절(XRD), 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM), X-선 광전자 분광법(XPS), 제한 시야 회절기법(SADP)의 분석 결과를 통하여 5 성분계 Ti-Al-Si-C-N 코팅막은 나노결정질(Ti,Al,Si)(C,N)와 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC의 나노복합체구조를 가지는 것으로 보여진다.

### 3.2 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 기계적 성질

그림 4는 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 Si 함량에 따른 경도 및 마찰계수를 나타낸다. 그림 4(a)에서 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 경도는 ~38 GPa에서 Si 함량이

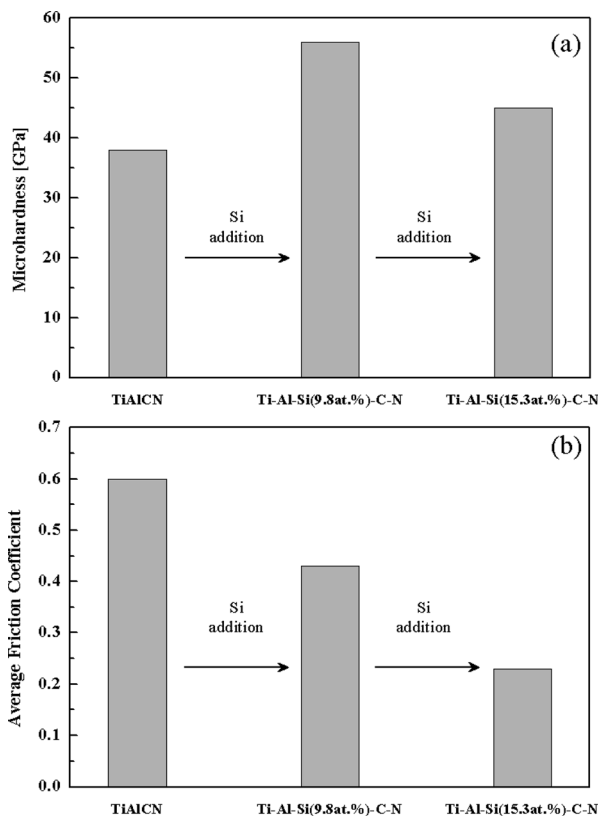


Fig. 4. Mechanical Properties of Ti-Al-Si-C-N coatings as a function of Si content: (a) Microhardness, (b) Average Friction Coefficient.

9.8 at.%일 때 최대 ~56 GPa까지 증가했다. Si를 첨가할수록 높아지는 코팅막의 경도는 전형적인 나노복합체 구조에서 기인한 것으로 사료된다. 일반적으로 나노복합체의 경도의 상승은 결정경계에서 비정질상이 석출됨에 따라 Hall-Petch 관계식으로 설명될 수 있는 결정립 미세화에 의한 강화와, 비정질상이 가지는 구조적 유연성(microstructure flexibility)에 의해 결정질과 비정질 사이의 상계면(inter-phase boundary)에서 생성되는 강력한 정합에너지에 의한 결정립계 강화가 동시에 작용하는 것으로 알려져 있다<sup>27,28)</sup>. 본 논문의 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 경우 나노결정질 (Ti,Al,Si)(C,N)과 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC로 구성된 나노복합체 구조를 가지므로 이와 같은 강화 기구가 작용한 것으로 사료된다. 또한 그림 1에의 XRD 결과로도 확인할 수 있듯이 (Ti,Al)(C,N) 결정 격자내의 Ti와 Al 원자들이 Si원자로 치환 고용됨에 따른 고용강화 역시 본 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 경도상승에 영향을 미치는 또 다른 강화기구의 하나로 작용할 수 있으며, Si의 치환고용에 의해 회절 피크의 고각으로 이동하는 현상은 결정격자 내에 압축응력이 생성된 것을 의미한다. 그러나 Si의 함량이 15.3 at.%로 증가함에 따라 경도 ~56 GPa에서 ~46 GPa로 감소하기 시작한다. 이는 비교적 경도가 낮은 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiC의 부피비의 증가로 인하여 그 영향을 받아 낮아진 것으로 사료된다. 나노복합체 코팅막내의 비정질상의 부피비가 증가하면 결정질과 비정질간의 이상적인 상호작용이 상실되며, 나노복합체의 경도는 비정질상의 특성에 더 의존적으로 바뀌게 된다<sup>29-32)</sup>. 그림 4(b)는 전형적인 ball-on disk(1 N, 0.157 m/s, 20°C, RH 25-30%) 시험을 통해 얻어진 Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 Si 함량에 따른 평균 마찰계수 변화를 나타낸다. Ti-Al-Si-C-N 코팅막의 평균 마찰계수는 Ti-Al-C-N 코팅막의 0.6에서 Ti-Al-Si(15.3 at.%)C-N 코팅막의 0.23까지 Si의 함량이 높아질수록 큰 폭으로 감소하였다. 이러한 마찰계수의 감소는 그림 2에서 볼 수 있듯이 Si의 함량이 증가함에 따른 표면 거칠기의 변화와 마모시험 도중 발생하는 tribo-chemical reaction에 의해 비정질의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiC가 대기중의 수분과 산소와 반응하여 SiO<sub>2</sub> 혹은 Si(OH)<sub>2</sub> tribo-layer를 형성함에 의한 것으로 설명될 수 있다<sup>33-36)</sup>. 이러한 산화물 SiO<sub>2</sub>와 수화물 Si(OH)<sub>2</sub>은 자기윤활막의 역할을 하는 것으로 잘 알려져 있으며<sup>37)</sup>, 그림 4(b)에서 볼 수 있듯이 Ti-Al-Si-C-N 코팅막에서 Si 함량이 15 at.% 이상으로 증가할 경우 tribo-layer의 생성이 더 활성화 되리라는 것을 예측할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 아크이온플레이팅(AIP; arc ion plating)과 스퍼터링(sputtering) 법을 혼합한 하이브리드 코팅 시스템(Hybrid Coating System)을 이용하여 5성분계 Ti-Al-Si-C-N 코팅막을 실리콘(Si) 웨이퍼와 SUS 304 기판 위에 증착하였다. X-선 회절(XRD), 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM), X-선 광전자 분광법(XPS), 제한 시야 회절기법(SADP)의 분석 결과를 통하여 5성분계 Ti-Al-Si-C-N 코팅막은 나노결정질(Ti,Al,Si)(C,N)와 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC로 구성되어있는 나노복합체구조를 가지는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 나노복합체 구조로 인하여 Ti-Al-Si-C-N 코팅막은 Si 함량 9.8 at.%인 Ti-Al-Si(9.8 at.%)C-N 코팅막에서 ~56 GPa의 매우 높은 경도를 나타내었다. 또한 Si의 함량이 15.3 at.%까지 증가됨에 따라 평균마찰계수는 0.6에서 0.23으로 감소함을 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 부산대학교 자유과제(2년) 학술연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. G. S. Kim, S. Y. Lee, J. H. Hahn, Surf. Coat. Technol., 193 (2005) 213.
2. F. Mei, N. Shao, L. Wei, G. Li, Mater. Lett., 59 (2005) 2210.
3. G. T. Liu, J. G. Duh, K. H. Chung, J. H. Wang, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 2100.
4. J. Bujak, J. Walcovicz, J. Kusiński, Surf. Coat. Technol., 180-181 (2004) 150.
5. S. Y. Yoon, Y. B. Lee, K. H. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 35 (2002) 199.
6. C. S. Jang, T.-H. Jeon, P. K. Song, M. C. Kang, K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 1501.
7. H. C. Barshilia, B. Deepthi, K. S. Rajam, Vacuum, 81 (2006) 479.
8. J. Morales-Herández, L. García-González, J. Muñoz-Saldaña, F. J. Espinoza-Beltán, Vacuum, 76 (2004) 161.
9. F. Mei, Y. Dong, Y. Li, G. Li, Mater. Lett., 60 (2006) 375.
10. G. S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S. C. Veldhuis, A. I. Kovalev, G. K. Dosbaeva, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 1804.
11. K. S. Lee, S. M. Seo, K. A. Lee, Scripta Materialia,

- 52 (2005) 445.
12. M. Stueber, U. Albers, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, P. B. Barna, A. Kovacs, P. Hovsepian, I. Gee, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 6162.
  13. J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, J. Keckés, T. Schöberl, *Surf. Coat. Technol.*, 177-178 (2004) 447.
  14. J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, R. J. Bakker, T. Schöberl, B. Major, *Thin Silid Films*, 468 (2004) 125.
  15. S. Carvalho, E. Ribeiro, L. Rebouta, J. Pacaud, Ph. Goudeau, P. O. Renault, J. P. Rivière, C. J. Tavares, *Surf. Coat. Technol.*, 172 (2003) 109.
  16. E. Ribeiro, A. Malczyk, S. Carvalho, L. Rebouta, J. V. Fernandes, E. Alves, A. S. Miranda, *Surf. Coat. Technol.*, 151-152 (2002) 515.
  17. S. Carvalho, L. Rebouta, A. Cavaleiro, L. A. Rocha, J. Gomes, E. Alves, *Thin Silid Films*, 398-399 (2001) 391.
  18. JCPDS, X-ray index cards, 11-0065.
  19. S. Y. Yoon, S. R. Choi, M. H. Lee, K. H. Kim *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 36 (2003) 122.
  20. C. H. Zhang, X. C. Lu, H. Wang, J. B. Luo, Y. G. Shen, K. Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 6141.
  21. E. Martinez, R. Sanjinés, A. Karimi, J. Esteve, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 2835.
  22. I.-W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C.-G. Park, K. H. Kim, *Thin Silid Films*, 447-448 (2004) 433.
  23. D. Rafaja, M. Dopita, M. Růžička, V. Klemm, D. Heger, G. Schreiber, M. Šíma, *Thin Silid Films*, 398-399 (2001) 391.
  24. S. V. Didziulis, P. D. Fleischauer, *Surf. Interface Anal.*, 10 (1987) 153.
  25. D. R. Wheeler, S. V. Pepper, *Langmuir*, 6 (1990) 621.
  26. G. M. Ingo, N. Zacchetti, *High Temperature Science*, 28 (1990) 137.
  27. S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films*, 17 (1999) 2401.
  28. A. Lasalmonie, J. L. Strudel, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 1837.
  29. J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, *Surf. Coat. Technol.*, 146 (2001) 201.
  30. S. Veprek, S. Reiprich, *Thin Solid Films*, 268 (1995) 64.
  31. S. R. Choi, I.-W. Park, S. H. Kim, K. H. Kim, *Thin Silid Films*, 447-448 (2004) 371.
  32. S. Veprek, *Thin Silid Films*, 317 (1998) 449.
  33. J. Xu, K. Kato, *Wear*, 202 (1997) 165.
  34. Y. M. Gao, L. Fang, J. Y. Su, Z. G. Xie, *Wear*, 206 (1997) 87.
  35. Y. M. Gao, L. Fang, J. Y. Su, X. W. Xu, *Tribology International*, 30 (1997) 693.
  36. V. S. R. Murthy, H. Kobayashi, N. Tamari, S. Tsurekawa, T. Watanabe, K. Kato, *Wear*, 257 (2004) 89.
  37. S. Wilson, A. T. Alpas, *Wear*, 245 (2000) 223.