

COMPOTEMENT A L'ADHERENCE ET A LA CORROSION DES DEPOTS Ti, TiN ET TiCrN DANS UNE SOLUTION PHYSIOLOGIQUE SIMULEE

Djamel AMARI¹, Hafit KHIREDINE¹, Youcef KHELFAOUI², Nadia SAOULA³

¹ Université de Bejaia, Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Algérie, khiredine2008@gmail.com

² Université de Bejaia, Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Energétique (L2ME), Algérie, youcef_khelfaoui@yahoo.fr

³ Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA), Algérie, nsaoula@yahoo.fr

Résumé : Des films de Ti, TiN, et TiCrN ont été déposés par pulvérisation magnétron, sur des substrats en acier inoxydable 316L pour améliorer ses propriétés en surface. Les performances électrochimiques dans une solution (SBF) et d'adhérences de ces dépôts ont été étudiées et comparées. En conséquence, le dépôt TiCrN présente la plus faible résistance à la corrosion dans la solution SBF. Le dépôt TiN a montré une bonne résistance à la corrosion, mais sa charge critique (Lc3-TiN), est relativement faible et présente un risque de décollement qui peut limiter son utilisation. Par contre, le dépôt Ti présente une grande résistance à la corrosion et une forte passivation ($i_{corr}(Ti) = 0,57 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ et $R_p(Ti) = 67,98 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$). La charge critique (Lc3-Ti), la résistance à la propagation des fissures (CPRs-Ti) et la dureté du scratch (HS_L -Ti), témoignent aussi de sa forte adhésion au substrat 316L. Ainsi le dépôt Ti s'est avéré le revêtement de protection le plus favorable pour l'acier inoxydable 316L dans une solution SBF.

1. Introduction

L'acier inoxydable austénitique AISI 316L, contenant en masse (0,028% C, 17,92% Cr, 10,70% Ni et 1,83% Mo) est couramment utilisé dans le domaine biomédical pour la fabrication des prothèses, des implants orthopédiques, des vis et stents cardiovasculaires [1, 2]. Par comparaison avec le titane et ses alliages, en contact avec des fluides biologiques, et dans des applications à long-terme, l'acier AISI 316L à bas carbone ($\leq 0,030\%$ C) est fortement exposé à l'attaque agressive des fluides biologiques et enrégistre ainsi des insuffisances notamment, en résistance à la corrosion [3]. On estime environ 10 % de prothèses de hanche qui devaient être remplacées après 10 à 15 années d'utilisation à cause de la corrosion localisée et de l'usure par fatigue, qui résultent de la forte concentration en ions Cl^- dans les fluides physiologiques [4, 5]. Afin de prolonger la durée de vie des prothèses ou implants par exemple, beaucoup de revêtements résistant à la corrosion ont été introduits pour améliorer les performances électrochimiques de l'acier AISI 316L.

La présence du Cr dans les revêtements est un paradoxe dans des applications biomédicales en raison de sa toxicité et de son avantage. La quantité de Cr dans le corps humain est d'environ 1 mg par jour [6, 7]. En outre, le Cr est un oligoélément essentiel parce qu'il aide à absorber le glucose.

Dans cette étude, des dépôts de type TiN et TiCrN et un dépôt de Ti pur ont été déposés sur des substrats en acier AISI 316L et en silicium (100) par PVD magnétron. La caractérisation électrochimique et les paramètres déduits de l'essai scratch, nous ont permis d'établir une comparaison et de déterminer la performance de ces dépôts.

2. Première partie

1. Préparation des matériaux et étude microstructurale

Les films de Ti, TiN et TiCrN ont été déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats en acier inoxydable AISI 316L. Le gaz pulvérisateur utilisé est l'argon (Ar) pur, mélangé à l'azote (N_2) pour le dépôt des nitrures. La cible utilisée est composée de titane Ti de pureté 99,99 % et de diamètre 76 mm pour le dépôt du Ti et TiN et une cible de Ti/Cr pour le dépôt de TiCrN.

La structure des films Ti, TiN et TiCrN a été étudiée par diffraction des rayons X. Les phases ont été identifiées à l'aide des fichiers JCPDS. La morphologie en surface des films a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB), couplé à l'analyse (EDS).

2. Tests électrochimiques

Le comportement en corrosion du substrat AISI 316L et des dépôts Ti, TiN et TiCrN est évalué par un système de cellule électrochimique classique à trois électrodes. Les tests de corrosion ont été réalisés dans une solution physiologique simulée (Simulated Body Fluid, SBF) à la température de $37 \pm 0,5$ °C et pour une vitesse de balayage de 2 mV.s^{-1} . La solution corrosive (SBF) est de pH = 7,38, dont la concentration ionique est [8] : $[\text{Na}^+] = 142,0 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{K}^+] = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 147,8 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{HCO}_3^-] = 4,2 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

3. Caractérisation de l'adhérence

L'adhérence des dépôts aux substrats a été étudiée par l'essai scratch test sous une charge linéairement croissante de 1 à 50 N à l'aide d'un indenteur de type Rockwell C ($\alpha = 120^\circ$,

rayon = 200 μm). Les charges critiques Lc1, Lc2 et Lc3, l'épaisseur des films déposés et la dureté du scratch (HS_L) ont été déterminées.

3. Seconde partie

1. Etude microstructurale des dépôts

la *Figure 1* (à droite), montre les pics de diffraction des phases austénitiques (Fe- γ), dont l'intensité diminue pour donner naissance aux pics des phases Ti, TiN et (TiN, CrN) des revêtements Ti, TiN et TiCrN, respectivement. Nous notons aussi que la structure des dépôts Ti, TiN et TiCrN évolue de l'hexagonal (pour Ti) vers le cubique (pour TiN et TiCrN), et cela en fonction de la diminution du pourcentage atomique de Ti (%atTi) et de l'augmentation du pourcentage atomique de N (%atN).

Le spectre de diffraction de TiCrN est formé par une solution solide par lequel les atomes de Ti, de rayon atomique (r_{Ti}) = 0,1445 nm, sont remplacés par les atomes de Cr, de rayon atomique (r_{Cr}) = 0,1249 nm dans la structure de TiN [9]. Cependant le rayon atomique de Cr est inférieur à celui de Ti, ce qui explique la diminution du paramètre de la maille du dépôt TiCrN.

La texture des cristallites de Ti, TiN et (CrN, TiN) des dépôts Ti, TiN et TiCrN respectivement, est très forte selon les plans de diffraction (200). Ce résultat peut être expliqué par le fait que la texture est fortement influencée par les conditions et paramètres de dépôts.

La *Figure 1* (à gauche), montre que les dépôts présentent un bon recouvrement, lisse et uniforme. Les surfaces présentent une rugosité induite par le polissage avant le dépôt du revêtement et révèle aussi la présence de porosités et droplets éjectées de la cible à l'état liquide.

La tenue à la corrosion par exemple est directement liée à l'état de surface des dépôts puisque, si certains pores sont débouchants, le substrat est localement en contact direct avec la solution agressive. L'analyse globale (EDS) des dépôts, déposés sur des substrats en Silicium, car on ne peut quantifier le chrome pour le dépôt TiCrN puisque l'acier 316L contient aussi du Cr, montre la composition atomique en éléments Ti, N et Cr pour chaque dépôt. Cependant, pour le dépôt Ti, nous avons 99 %at) de Ti, pour le dépôt TiN, 45 %at) de Ti et 51 %at) de N et enfin, 7 %at) de Ti, 35 %at) de Cr et 58 %at) de N pour le dépôt TiCrN.

2. Etude électrochimique

Le potentiel à l'abandon (*figure 2-(a)*), décroît dès le début de l'immersion, pour le substrat et les dépôts, depuis une valeur noble et se stabiliser. Cependant, le substrat se stabilise à un potentiel d'environ - 325 mV/ECS.

Le dépôt Ti, se stabilise dans un premier temps, à un potentiel de - 60 mV/ECS après 10 min d'immersion qui va durer environ 45 min. Puis, le potentiel diminue synonyme d'une attaque électrochimique pour se stabiliser à - 400 mV/ECS, qui va durer 115 min. Pour le dépôt TiN, son potentiel se stabilise dans un premier temps à - 310 mV/ECS après une durée de 35 min, puis il augmente de nouveau pour se stabiliser à - 255 mV/ECS, qui va durer environ 60 min. Après cette étape, le dépôt TiN subit une autre attaque électrochimique et son potentiel décroît et se stabilise à une valeur de - 470 mV/ECS, après une durée d'immersion d'environ 10 min. Par contre, le dépôt TiCrN subit une attaque électrochimique et son potentiel décroît jusqu'à - 500 mV/ECS, après une durée de 30 min d'immersion, puis il augmente pour se stabiliser à un potentiel de - 375 mV/ECS, qui va durer 150 min. La chute de potentiel des dépôts Ti, TiN et TiCrN (*Figure 2-(a)*), s'explique par l'attaque électrochimique dès le début

de l'immersion dans la solution. L'augmentation du potentiel à l'abandon des dépôts et la tendance à sa stabilité peut être expliquée par la formation des

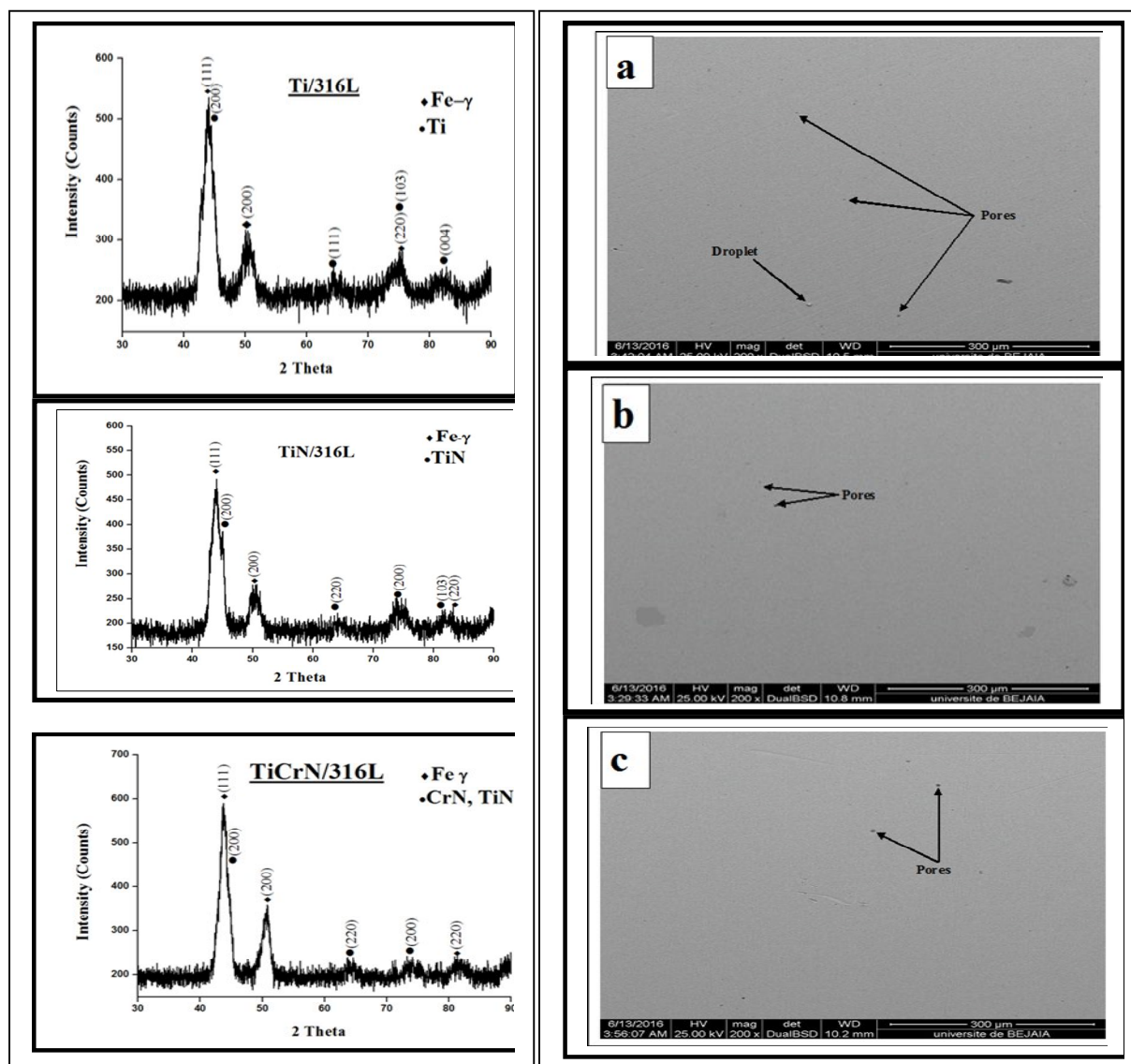


Figure 1. Diffraction des rayons X des films Ti, TiN et TiCrN, déposés sur l'acier inoxydable AISI 316L en mode incidence rasante, angle d'incidence ($\alpha = 5^\circ$ fixé), à gauche.

Morphologie en surface par MEB des films déposés sur l'acier inoxydable AISI 316L. a) Ti, b) TiN, c) TiCrN, à droite.

couches de passivation notamment, TiO_2 pour le Ti, TiN et TiO_2 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ pour le TiCrN [9].

Le dépôt TiN a subi plusieurs chutes et stabilités de son potentiel à l'abandon. Ceci est du aussi à l'attaque permanente et à l'instabilité de sa couche de passivation. Par contre le dépôt Ti présente un palier de potentiel à l'abandon plus long et que sa couche protectrice TiO_2 est très stable et résiste mieux à la corrosion. Ceci, traduit une excellente protection contre la corrosion de la surface du substrat 316L. La stabilité du potentiel de Ti, dès le début de l'immersion, est très rapide par rapport à TiN et TiCrN. Ceci est du à son caractère très passivable notamment, par la formation de la couche protectrice TiO_2 .

Le potentiel à l'abandon du dépôt TiCrN, dans son domaine de stabilité, est identique à celui du substrat 316L. Ce comportement est synonyme d'une attaque électrochimique due à la forte porosité du dépôt, comme cela témoigne sa courbe de l'émission acoustique (*Figure 3-(c)*), partie scratch test) et que les ions agressifs de la solution débouchant directement sur le substrat 316L. Les couches de passivation TiO_2 , Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ semblent être inefficaces.

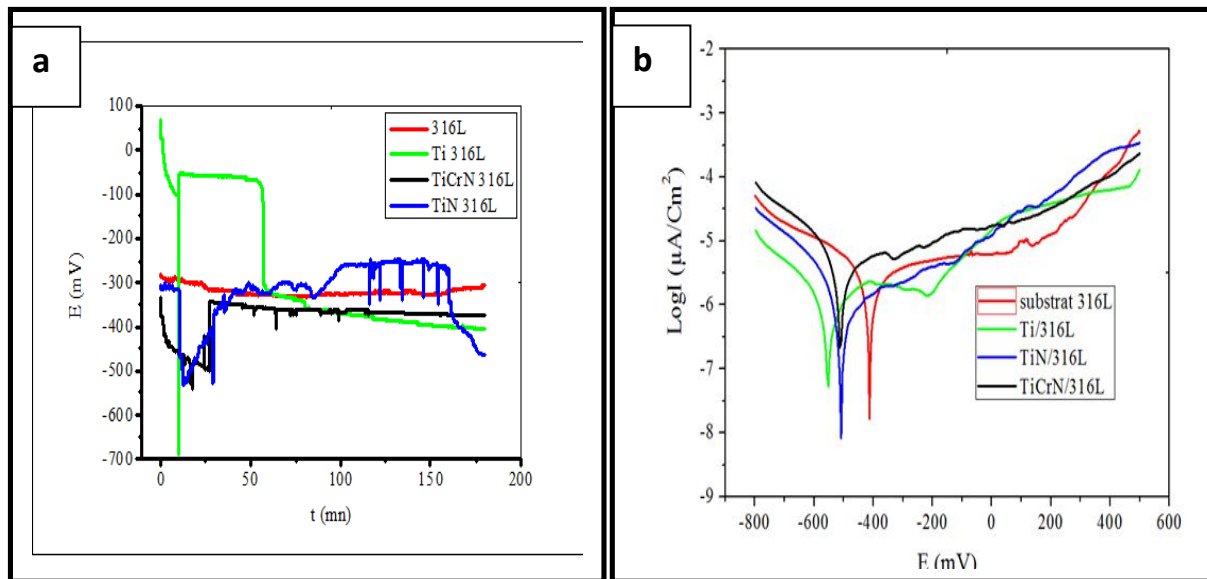


Figure 2. **a)** Courbes de potentiel à l'abandon, durée d'immersion de 180 minutes.

b) courbes de polarisation dynamique à 37°C , $\text{pH} = 7,38$ et $v = 2 \text{ mV.s}^{-1}$.

La Figure 2-(b), représente les courbes de polarisation dynamique de l'acier AISI 316L et des dépôts Ti, TiN et TiCrN dans une solution SBF.

La densité de courant de corrosion est utilisée pour évaluer la cinétique de la résistance à la polarisation (R_p) et est calculée par (l'équation 1) ci-dessous, au voisinage du potentiel de corrosion [10].

$$R_p = \frac{1}{i_{corr}} \left[\frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c)} \right] \quad (1)$$

La protection efficiente $P_i(\%)$ [6] des dépôts Ti, TiN et TiCrN est déterminée par (l'équation 2), ci-dessous.

$$P_i (\%) = \left[1 - \left(\frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

Le dépôt Ti représente une protection efficiente de 51,28% largement supérieure à celle des dépôts TiN et TiCrN (*Tableau I*). Par contre le dépôt TiCrN enregistre la plus faible protection efficiente à cause de sa forte densité de porosité.

Les branches anodiques des courbes de polarisation (*Figure 2-(b)*) du substrat et du dépôt TiCrN sont parallèles indiquant le même mécanisme de corrosion. Par contre la branche anodique du dépôt Ti est plus plate, révélant un mécanisme de corrosion différent du substrat 316L et du dépôt TiCrN [11]. Cet infléchissement de la courbe anodique est observé, en général, dans le cas d'une passivation. Un résultat qui a attiré beaucoup notre attention est celui de la densité de courant de corrosion du dépôt TiCrN qui est $1,07 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ (*Tableau I*). Cette valeur est inférieure à la densité de courant de corrosion du substrat, et cela malgré la

forte densité de porosité du dépôt TiCrN et l'instabilité de ses couches de passivation. Cela peut être expliqué par le masquage partiel de la surface du substrat 316L par le dépôt TiCrN. Par contre pour le dépôt TiN, sa densité de courant de corrosion est largement inférieure à celle du substrat, synonyme d'une bonne protection de la surface du substrat, malgré l'instabilité de sa couche de passivation et l'attaque permanente par la solution SBF. Ceci peut être expliqué par le fait que le dépôt TiN enregistre une faible densité de porosité, comme témoigne sa courbe de l'émission acoustique (*Figure 3, à gauche*).

Tableau I. Résultats des tests de polarisation électrochimique.

Matériaux	E_{Corr} V (ECS)	$i_{Corr} \times 10^{-6}$ (A.cm ²)	R_p (K Ω .cm ²)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	$P_i(\%)$
Substrat 316L	-0,413	1,17	23,44	0,166	- 0,102	-
Ti/316L	-0,551	0,57	67,98	0,177	-0,119	51,28
TiN/316L	-0,504	0,66	44,91	0,168	- 0,115	43,58
TiCrN/316L	-0,511	1,07	29,41	0,111	- 0,209	8,54

3. Essai d'adhérence, scratch test

Les courbes de l'émission acoustique (AE) des dépôts Ti, TiN et TiCrN (*Figure 3, à gauche*), montrent des pics à des distances rayées de 1,71, 0,58 et 0,72 mm respectivement, correspondant aux charges critiques à la fissuration $Lc1_{(Ti)} = 8,14$ N, $Lc1_{(TiN)} = 3,61$ N et $Lc1_{(TiCrN)} = 3,90$ N. Cette fissuration favorise probablement l'apparition des défauts dans les dépôts. En effet, à des distances rayées de 4,2, 2,61 et 3,18 mm, correspondant aux charges critiques $Lc2_{(Ti)} = 18,17$ N, $Lc2_{(TiN)} = 9,81$ N et $Lc2_{(TiCrN)} = 13,90$ N respectivement, un écaillage cohésif [10-13] commence à se produire pour les dépôts Ti, TiN et TiCrN. Cependant les dépôts adhérents toujours.

Zhang et al [14] ont proposé que la dureté du film devrait être proportionnelle à la fois à $Lc1$ et la différence entre $Lc2$ et $Lc1$. Un nouveau paramètre donc a été défini pour évaluer la ténacité du film et sa résistance à l'initiation et à la propagation des fissures pendant l'essai scratch. Ce paramètre est défini comme "Scratch Crack Propagation Resistance" (CPRs) et est donnée par (*l'équation 3*) suivante.

$$CPRs = Lc1 (Lc2 - Lc1) \quad (3)$$

Le calcul du CPRs pour les différents dépôts Ti, TiN et TiCrN, qui est aussi un indicateur de l'adhésion du film au substrat, donne les valeurs de 81,64, 22,38 et 39, respectivement. Cela montre clairement que le dépôt Ti est très résistant à la propagation des fissure et témoigne aussi de sa forte ténacité et de sa forte adhésion au substrat 316L.

A partir de la charge $Lc2$, les dépôts subissent une déformation plastique (déformation permanente) plus sévère qu'ils ne peuvent pas supporter sans rompre. Aux charges critiques $Lc3_{(Ti)} = 43,38$ N, $Lc3_{(TiN)} = 19,02$ N et $Lc3_{(TiCrN)} = 32,73$ N, les dépôts subissent une rupture inter faciale, dont la décohésion se produit par flambage (écaillage adhésif) de la matière qui se trouve devant la pointe de l'indenteur.

L'évolution de l'émission acoustique dans le dépôt TiCrN (*Figure 3(c)*), montre tout de même, qu'à partir de la charge critique $Lc2_{(TiCrN)}$, le signal acoustique devient perturbé à cause de l'apparition des défauts dans le dépôt TiCrN où la détection acoustique devient très bruitée.

Le niveau de charge $Lc3$, correspond aussi à une profondeur résiduelle de 12,5, 6 et 15 μm dans les courbes de profondeur de pénétration (Figure 3, à droite), qui présente éventuellement l'épaisseur e (μm) des dépôts Ti, TiN et TiCrN, respectivement.

D'après ces résultats, nous constatons que le dépôt Ti enregistre une charge critique à la décohésion ($Lc3_{(Ti)} = 43,38 \text{ N}$) largement supérieure à celle des dépôts TiN et TiCrN et par conséquence, le dépôt Ti présente une très forte adhésion au substrat 316L par rapport aux dépôts TiN et TiCrN. En effet, cela peut être expliqué par le fait que le dépôt Ti est plus dense et un taux de porosité très faible par rapport aux dépôts TiN et TiCrN. Ces paramètres, que caractérise le dépôt Ti, contribuent fortement à un très fort ancrage à la surface du substrat 316L.

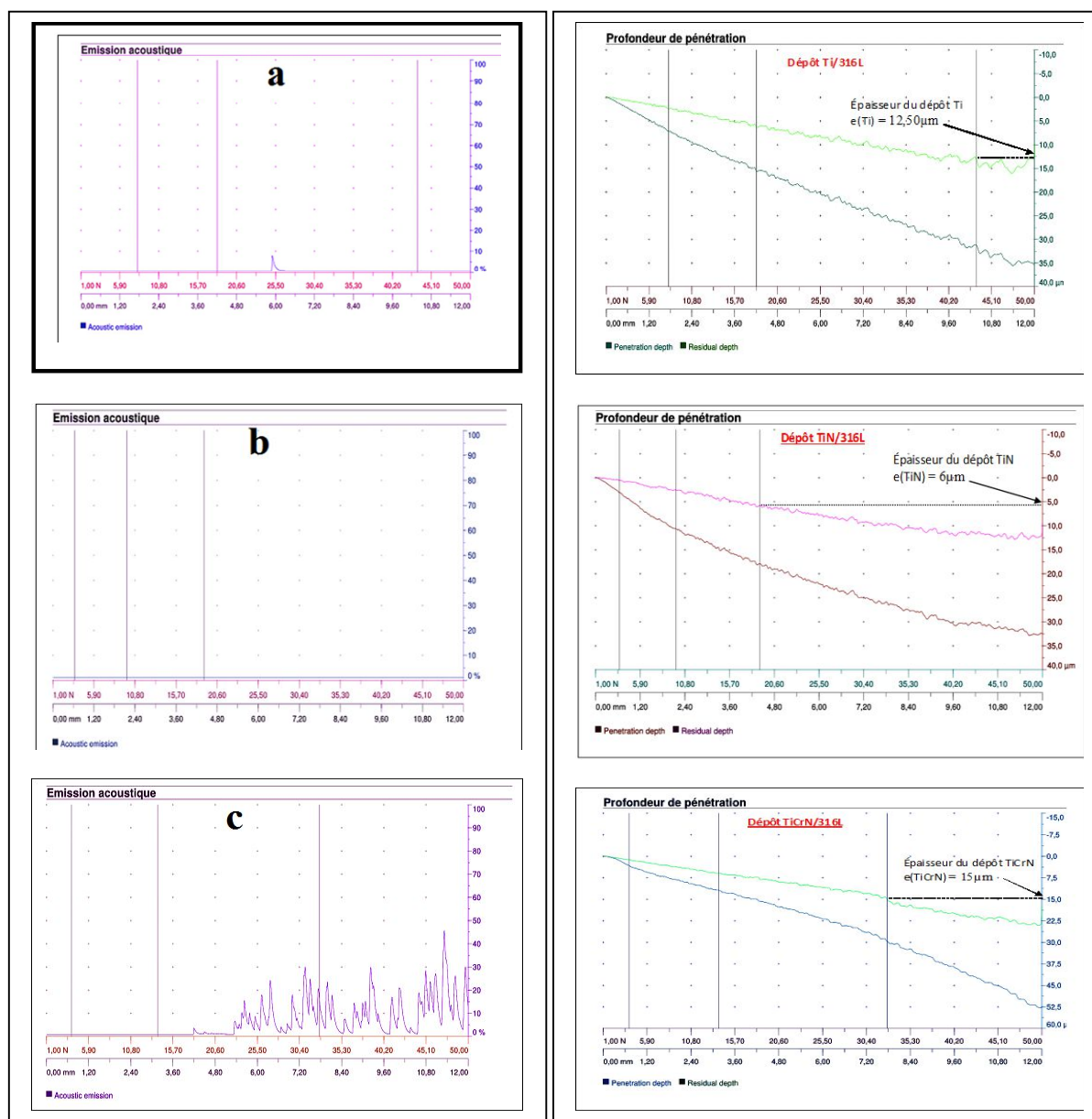


Figure 3 . Courbe de l'émission acoustique des dépôts pendant l'essai scratch test. a) Ti, b) TiN, c) TiCrN, à gauche.

Courbes de profondeur de pénétration obtenues lors du scratch test des dépôts Ti, TiN et TiCrN, à droite.

La dureté du scratch HS_L (Pa) est estimée d'après (l'équation 4) ci-dessous. Cette dureté est fonction de la charge normale appliquée L_c (N) pour chaque dépôt ($L_c = L_{c3}$), qui correspond à l'arrachement total du revêtement et l'apparition du substrat, et de la largeur de la rayure d (m) à cette même charge L_{c3} .

$$HS_L = \frac{8L_c}{\pi d^2} \quad (4)$$

Nous constatons que le dépôt Ti possède une dureté du scratch $HS_L(Ti)$ largement supérieur à celle des dépôts TiN et TiCrN (Tableau II). Nous estimons par exemple, que le rapport $HS_L(Ti)/HS_L(TiN) = 6$ et $HS_L(Ti)/HS_L(TiCrN) = 3$. Cette forte dureté du scratch du dépôt Ti témoigne aussi de sa forte adhésion au substrat 316L. La force $F(N)$ ($F = HS_L \times S$), correspondante à l'arrachement total des films Ti, TiN et TiCrN du substrat 316L, pour une surface de 1 cm^2 de chaque dépôt, est de $125,75 \times 10^{12}$, $21,46 \times 10^{12}$ et $34,03 \times 10^{12}$ N (Tableau II), respectivement.

Tableau II. Charges critiques $L_{c1,2,3}$ et dureté du scratch HS_L des dépôts Ti, TiN et TiCrN.

dépôts	L_{c1} (N)	L_{c2} (N)	L_{c3} (N)	$d \times 10^{-6}$ (m)	$HS_L \times 10^8$ (Pa)	$F \times 10^{12}$ (N)	$e \times 10^{-6}$ (m)
Ti	8,14	18,17	43,38	93,75	125,75	125,75	12,50
TiN	3,61	9,81	19,02	150,25	21,46	21,46	6
TiCrN	3,90	13,90	32,30	155,50	34,03	34,03	15

4. Conclusion

Dans cette étude, des films de Ti, TiN et TiCrN ont été déposés sur l'acier inoxydable AISI 316L par pulvérisation cathodique magnétron.

Les dépôts Ti, TiN et TiCrN présentent une orientation préférentielle selon le plan (200). Le dépôt Ti enregistre la plus faible densité de courant de corrosion, accompagnée d'une forte résistance à la polarisation ($i_{\text{cor}} = 0,57 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$, $R_p = 67,98 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$) et une protection efficace de 51,28%, qui lui permet ainsi une meilleure protection du substrat 316L contre toutes agressivité de la solution SBF par rapport aux dépôts TiN et TiCrN.

Les charges critiques L_{c1} , L_{c2} et L_{c3} , le paramètre (CPRs) et la dureté du scratch (HS_L) du dépôt Ti sont largement supérieures à ceux des dépôts TiN et TiCrN, ceci témoigne de sa très forte adhésion au substrat 316L.

Les dépôts TiN et TiCrN, marqués par une forte densité de porosité, enregistrent une faible résistance à la corrosion et une faible adhésion au substrat 316L.

Dans une perspective globale, le système Ti/316L peut être utilisé dans le domaine biomédical comme implants, vis ou prothèses.

5. Bibliographies

- [1] Q. Wang, F. Zhou, C. Wang, M. F. Yuen, M. Wang, T. Qian, M. Matsumoto, J. Yan, Comparison of tribological and electrochemical properties of TiN, CrN, TiAlN and a-C:H coatings in simulated body fluid, Materials Chemistry and Physics **158** (2015) 74-81.
- [2] C.H. Hsu, C. K. Huang, K. L. Ou, Improvement on hardness and corrosion resistance of ferritic stainless steel via PVD-(Ti,Cr)N coating, Surface & Coating Technology **231** (2013) 380-384.

- [3] Y. Sun, V. Rana, Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution, *Materials Chemistry and Physics* **129** (2011) 138-147.
- [4] I.M. Pohrelyuk, V.M. Fedirko, O.V. Tkachuk, R.V. Proskurnyak, Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy with nitride coatings in Ringer's solution, *Corrosion Science* **66** (2013) 392-398.
- [5] Z. Liu, D.R. Yan, Y.C. Dong, Y. Yang, Z.H. Chu, Z. Zhang, The effect of modified epoxy sealing on the electrochemical corrosion behaviour of reactive plasma- sprayed TiN coatings, *Corrosion Science* **75** (2013) 220-227.
- [6] F. Liu, J. Fisher, Z. M. Jin, Effect of motion inputs on the wear prediction of artificial hip joints, *Tribology International* **63** (2013) 105-114
- [7] M.S. Uddin, L. C. Zhang, Predicting the wear of hard-on-hard hip joint pros-theses, *Wear* **301** (2013) 192-200.
- [8] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, *J. Biomed Mater Res* **24** (6) (1990) 721-734.
- [9] C. Paksunchai, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, P. Limsuwan, Growth and characterization of nanostructured TiCrN films prepared by DC magnetron cosputtering, *Journal of nanomaterials*, Vol. 2014, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/609482>.
- [10] M. Zawischa, S. Makowski, N. Schwarzer, V. Weihnach, Scratch resistance of superhard carbon coating - A new approach to failure and adhesion evaluation, *Surface & Coatings Technology* **308** (2016) 341-348.
- [11] S. Calderon Velasco, V. Lopez, C.F. Almeida Alves, A. Cavaleiro, S. Carvalho, Structural and electrochemical characterization of Zr-C-N- Ag coating deposited by DC dual magnetron sputtering, *Corrosion Science* (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.036>.
- [12] H. Cicek, I. Efeoglu, Fatigue and adhesion properties of martensite and austenite phases of TiNi shape memory thin films deposited by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* **308** (2016) 174-181.
- [13] Y.H. Yang, F.B. Wu, Microstructure evolution and protective properties of TaN multilayer coatings, *Surface and Coatings Technology* **308** (2016) 108-114
- [14] S. Zhang, X. Zhang, Toughness evaluation of hard coatings and thin films, *Thin Solid Films* **520** (2012) 2375-2389.