

ارزیابی خواص سایش دمابالا و دماپایین پوشش های TiN

رسوب داده شده در دماهای مختلف

بهمن خرمی مخوری^{۱*} و علی شفیعی^۲

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۷/۲۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۳/۰۱)

DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.4.91

چکیده - در این پژوهش پوشش نیتريد تیتانیوم با استفاده از واکنشگرهای TiCl_4 ، N_2 و H_2 روی فولاد AISI H13 به وسیله فرایند پوشش دهی رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما ایجاد شد. پوشش ها در دماهای مختلف زیرلایه (460° ، 480° و 510° درجه سانتی گراد) ایجاد شدند. آزمون سایش از نوع ساچمه بر روی دیسک برای تعیین مکانیزم سایش در دمای بالا (400° درجه سانتی گراد) و دمای پایین (25° درجه سانتی گراد) انجام گرفت. خواص و ترکیب شیمیایی پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و ریزسختی سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون سایش در دمای محیط بر حسب نرخ سایش بیان شد. آزمون سایش در دمای محیط نشان داد که پوشش TiN ایجاد شده در دمای 460° درجه سانتی گراد دارای کمترین میزان کاهش وزن است و این پوشش دارای بیشترین میزان سختی است. بهترین مقاومت به سایش برای پوششی با بیشترین سختی (1800 ویکرز) است. مکانیزم سایش با تغییر دمای سایش تغییر می کند. مشاهدات مسیر سایش نشان داد که سایش در دمای پایین به صورت خستگی سطحی است در حالی که سایش در دمای بالا از نوع چسبان است.

واژگان کلیدی: رسوب شیمیایی بخار، تیتانیوم نیتريد، مکانیزم سایش

Evaluating the Properties of High-Temperature and Low-Temperature Wear of TiN Coatings Deposited at Different Temperatures

B. Khorrami Mokhori* and A. Shafyey

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

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: b.khorrami@yahoo.com

Abstract: In this research titanium nitride (TiN) films were prepared by plasma assisted chemical vapor deposition using $TiCl_4$, H_2 , N_2 and Ar on the AISI H13 tool steel. Coatings were deposited during different substrate temperatures ($460^\circ C$, $480^\circ C$ and $510^\circ C$). Wear tests were performed in order to study the acting wear mechanisms in the high ($400^\circ C$) and low ($25^\circ C$) temperatures by ball on disc method. Coating structure and chemical composition were characterized using scanning electron microscopy, microhardness and X-ray diffraction. Wear test result was described in ambient temperature according to wear rate. It was evidenced that the TiN coating deposited at $460^\circ C$ has the least weight loss with the highest hardness value. The best wear resistance was related to the coating with the highest hardness (1800 Vickers). Wear mechanisms were observed to change by changing wear temperatures. The result of wear track indicated that low-temperature wear has surface fatigue but high-temperature wear showed adhesive mechanism.

Keywords: Chemical vapour deposition, Titanium nitride, Wear test

مقدمه

قطعات سنگین و حجیم تقریباً سخت است در حالی که در روش PACVD این محدودیت وجود ندارد [۹، ۱۲]. خواص پوشش‌هایی که با استفاده از روش PACVD ایجاد می‌شوند با تغییر متغیرهای پوشش‌دهی از قبیل میزان جریان گازهای ورودی، دمای زیرلایه و نوع گازهای ورودی تغییر می‌کند. تأثیر دمای زیرلایه روی ریزساختار پوشش‌های CVD توسط آرچر [۱۳]، وانگر و همکاران بررسی شده است [۱۴]. هم‌چنین تأثیر جریان گازهای ورودی $TiCl_4$ ، N_2 ، H_2 و Ar روی خواص تریبولوژیکی پوشش توسط موگنسن [۱۵]، هیلتون [۱۶]، آگوری [۱۷] و تامسن مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵]. از جمله متغیرهای مهمی که روی خواص تریبولوژیکی پوشش TiN به روش CVD تأثیرگذار است دمایی است که در آن پوشش‌دهی صورت می‌پذیرد.

در این تحقیق پژوهشی، تأثیر دماهای مختلف پوشش‌دهی ($460^\circ C$ ، $480^\circ C$ و $510^\circ C$ درجه سانتی‌گراد) روی خواص سایش دما پایین و سایش دمابالای پوشش TiN مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش انجام آزمایش

برای ارزیابی خواص سایش دمابالای و سایش دمابالا، نمونه‌هایی به شکل استوانه (قطر ۵ میلی‌متر، ضخامت ۵ میلی‌متر) از جنس فولاد H13 تهیه شد. ترکیب شیمیایی فولاد زیرلایه در جدول ۱ نشان داده شده است. آستنیته کردن فولاد H13 در دمای $1030^\circ C$ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳۰ دقیقه صورت گرفت. بعد از سرد کردن فولاد در

فولاد گرم‌کار H13 به عنوان فولاد پرکاربرد در قالب‌های اکستروژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله مشخصه‌های این فولاد می‌توان به استحکام بالا، چقرمگی مناسب و هزینه مناسب این فولاد اشاره کرد [۱].

پوشش‌های سخت سرامیکی از قبیل نیتريد تیتانیوم (TiN)، به دلیل مقاومت بالایی که در برابر سایش و خوردگی دارند در بسیاری از بخش‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این بخش‌ها سایش روی کیفیت محصول تولیدی تأثیرگذار است. روش‌های رسوب شیمیایی بخار (CVD) و رسوب فیزیکی بخار (PVD) از جمله روش‌هایی هستند که برای پوشش‌دهی فولادهای گرم‌کار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲-۸].

ایجاد پوشش‌های سخت با استفاده از روش CVD در صنعت اخیراً مورد توجه گرفته است [۹، ۱۰]. هدف اصلی از اعمال پوشش‌های سخت هم‌چون نیتريد تیتانیوم افزایش عمر ابزارها و قالب‌های مورد استفاده در بخش‌های صنعتی است. روش رسوب شیمیایی بخار با کمک پلاسما (PACVD) یکی از روش‌های CVD است. دمای زیرلایه در حین فرایند پوشش‌دهی در روش PACVD کم‌تر از دمای تمپر فولاد H13 است. از جمله مزیت‌های PACVD پایین بودن دمای پوشش‌دهی است [۱۱]. ولی سرعت رسوب‌گذاری در این روش تقریباً پایین است. در روش PVD برای به‌دست آوردن پوشش یکنواخت لازم است که ابزار پوشش‌دهی در حین فرایند پوشش‌دهی در حال حرکت باشند، بنابراین پوشش‌دهی

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد گرم کار مورد استفاده بر حسب درصد وزنی (H۱۳)

عنصر	V	W	Co	Mo	Cr	Ni	Mn	Si	C	Fe
درصد وزنی	۱/۱	۰/۴	جزئی	۱/۷	۴/۸	۰/۲	۰/۳	۱/۰	۰/۴	۸۹/۹

و برای مدت ۱۰ ثانیه روی پوشش‌ها اعمال می‌شود. برای تحلیل فازهای موجود در پوشش‌ها آزمون XRD با استفاده از پراش سنجی اشعه ایکس صورت گرفت.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- مشخصه‌یابی پوشش

الگوی پراش اشعه ایکس برای پوشش‌هایی که در دماهای مختلف انجام شده است در شکل ۱ آمده است. پوشش‌هایی که در دماهای ۴۸۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد پوشش داده شده‌اند به لحاظ فازی مشابه هم هستند ولی برای پوششی که در دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد شده است، فازهای ایجاد شده نسبت به فازهایی که در دماهای ۴۸۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد شده متفاوت است. در دماهای ۴۸۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد فاز غالب مربوط به TiN است در حالی که در دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد فاز غالب همان فاز زیرلایه (آهن) است. از آنجایی که با افزایش دمایی که در آن پوشش‌دهی صورت می‌پذیرد میزان ضخامت پوشش زیاد می‌شود بنابراین شدت پیک‌های TiN با افزایش دما از ۴۶۰ به ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد به بیشترین مقدار می‌رسد.

۳-۲- ضخامت پوشش

با افزایش دمای پوشش‌دهی از ۴۶۰ تا ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد میزان ضخامت پوشش نیز از ۰/۳ به ۷ میکرومتر می‌رسد. میزان ضخامت برای هر یک از پوشش‌ها در جدول ۴ نشان داده شده است.

تغییر ضخامت پوشش با دما بستگی به شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی حاکم در محیط پلاسما دارد. در سیستم فعلی پوشش TiN با استفاده از واکنش زیر تشکیل می‌شود.

محیط روغن عملیات تمپر کردن در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۲ ساعت انجام گرفت. سختی فولاد تحت بار ۱۰۰ گرم بعد از انجام عملیات حرارتی به ۵۵۰ ویکرز رسید. قبل از عملیات پوشش‌دهی تمامی نمونه‌ها ابتدا تا سناده با مش ۲۵۰۰ سناده‌زنی شده و بعد با ذرات ۳ میکرومتری آلومینا پولیش شدند. بعد از پولیش‌کاری نمونه‌ها با استون شست‌وشو داده شدند.

برای ایجاد پوشش TiN، دستگاه PACVD آزمایشگاهی ساخت کشور روسیه با پالس DC مورد استفاده قرار گرفت. گازهای واکنشگری که برای تولید TiN در روی زیرلایه استفاده شد H_2 ، N_2 ، $TiCl_4$ و Ar بود.

پوشش TiN روی نمونه‌های آماده شده در سه دمای مختلف پوشش‌دهی (۴۶۰، ۴۸۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد) ایجاد شد. دماهایی که برای پوشش‌دهی انتخاب شده، کم‌تر از دمای تمپر فولاد H۱۳ است. در حین پوشش‌دهی برای ثابت نگه داشتن دمای پوشش‌دهی توان پلاسما و ولتاژ کاری ثابت نگه داشته می‌شود. شرایط پوشش‌دهی PACVD در جدول ۲ آورده شده است.

تعیین ترکیب شیمیایی و سرعت رسوب‌گذاری پوشش (ضخامت پوشش) با استفاده از نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و آزمون طیف‌سنجی تفرق انرژی (EDS) از مقطع عرضی نمونه‌ها و با استفاده از اندازه‌گیری‌های پوشش صورت گرفت. شرایط سایش دما پایین و دما بالا از نوع ساچمه روی دیسک در جدول ۳ آورده شده است.

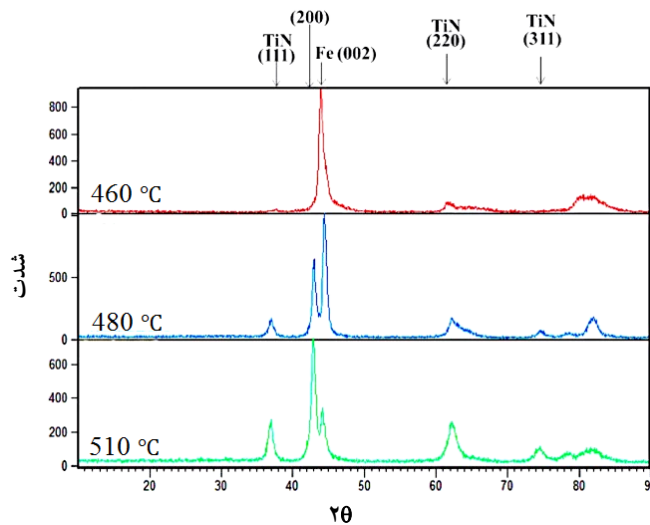
آزمون سختی سنجی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز انجام گرفت. فرورونده دستگاه سختی‌سنج از جنس الماس و به شکل هرمی با زاویه ۱۳۶ درجه بین سطوح بیرونی فرورونده است. فرورونده تحت نیروی ۲۴۵ میلی‌نیوتن

جدول ۲- شرایط رسوب شیمیایی بخار به کمک پلاسما برای پوشش های TiN ایجاد شده

TiCl ₄ (mbar)	H ₂ (mbar)	Ar (mbar)	N ₂ (mbar)	فشار (mbar)	ولتاژ (V)	دمای زیرلایه (°C)	فرکانس (kHz)
۰/۱	۱/۶	۰/۵	۲/۵	۴/۷	۵۵۰	۵۱۰ و ۴۸۰، ۴۶۰	۱۰

جدول ۳- شرایط سایش دما پایین و سایش دما بالا

دما (°C)	سرعت چرخشی (mm/s)	شعاع سایش (mm)	مسافت سایش (m)	نوع گلوله	نیرو (N)
۲۵	۱۴۲	۱۸	۱۰۰۰	WC-Co	۱۰
۴۰۰	۱۴۲	۱۱	۱۰۰۰	WC-Co	۱۰



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش داده شده در دمای ۴۶۰ (U_۱)، ۴۸۰ (U_۲) و ۵۱۰ (U_۳) درجه سانتی گراد

مقطع عرضی از پوشش TiN را نشان می دهد که در دمای ۵۱۰ درجه سانتی گراد روی زیرلایه رسوب داده شده است. همان طور که دیده می شود پوشش TiN به صورت یک لایه یکنواخت در تمامی طول زیرلایه ایجاد شده است.

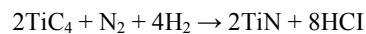
۳-۳- مطالعات آزمون سایش دما پایین (۲۵ درجه سانتی گراد)

و سایش دما بالا (۴۰۰ درجه سانتی گراد)

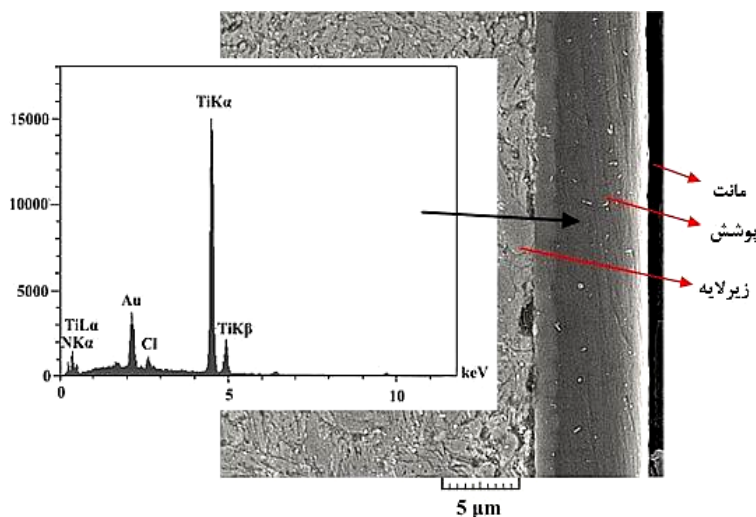
مشخصه یابی سایش برای هر یک از نمونه های پوشش داده شده در دمای پایین بر اساس کاهش وزن هر یک از نمونه ها صورت گرفت (جدول ۴). نرخ سایش نیز با استفاده از رابطه ۱ و با تبدیل کاهش وزن به کاهش حجم گزارش شده است [۱۸]:

جدول ۴- کاهش حجم، کاهش وزن و ضخامت نمونه ها

نمونه	کاهش حجم (mm ³)	ضخامت پوشش (μm)	کاهش وزن (mg)
U _۱	۰/۱	۰/۳	۰/۶
U _۲	۰/۲	۳/۱	۱/۲
U _۳	۰/۳	۷/۰	۱/۷



در دماهای بالا شرایط رشد ذرات TiN به دلیل شرایط مناسب سینتیکی و ترمودینامیکی مساعد است. بنابراین با افزایش دما میزان ضخامت پوشش ایجاد شده نیز افزایش می یابد. شکل ۲



شکل ۲- پوشش TiN ایجاد شده در دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد و نتایج آزمون EDS حاصل از پوشش

۴۶۰ درجه سانتی‌گراد رسوب داده شده لایه نازکی از TiN روی زیرلایه تشکیل می‌شود، در حالی که پوشش رسوب داده شده در دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد باعث تشکیل لایه ضخیم‌تری از پوشش TiN روی زیرلایه می‌شود. ریزساختار و نتایج آزمون EDS بعد از آزمون سایش دما پایین برای نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای ۴۶۰ و ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. برای پوششی که در دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد ایجاد شده است (شکل ۴) بعد از طی مسافت ۱۰۰۰ متر، تغییر چندانی در مسیر سایش ایجاد نشده است. نتیجه سایش دما پایین حاکی از تغییر شکل پلاستیک در مسیر سایش است. نتایج EDS از مسیر سایش و پوشش حاکی از این است که تفاوت چندانی بین ترکیب شیمیایی وجود ندارد، هر چند که مقدار تنگستن در مسیر سایش اندکی افزایش یافته است که حاکی از چسبیدن تنگستن کاربرد از ساچمه WC به نمونه است. به دلیل سخت بودن پوشش TiN، ذرات WC به زیرلایه می‌چسبند. برای پوششی که در دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد رسوب داده شده است هم‌چنان که در شکل ۵ دیده می‌شود، مناطق روشنی در مسیر سایش دیده می‌شود. این مناطق نشان می‌دهد که پوشش TiN بعد از طی مسافت ۱۰۰۰ متر از

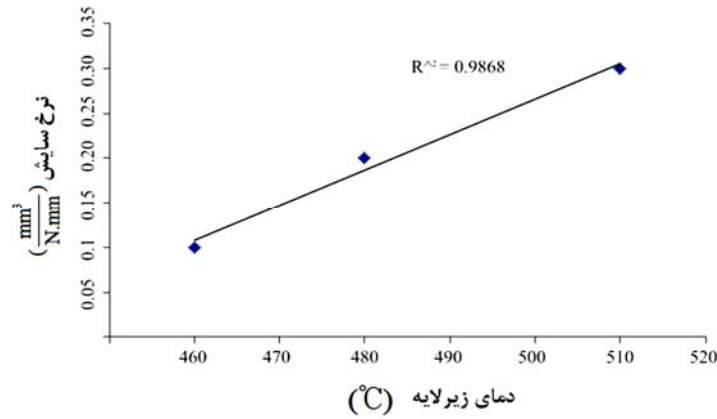
$$\frac{V}{F.D} = \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{N.mm}} \right) \quad \text{نرخ سایش} \quad (1)$$

در این رابطه V حجمی از نمونه است که در اثر سایش از حجم کل نمونه کاسته می‌شود (حجم بر حسب میلی‌متر مکعب است)، F میزان نیروی اعمالی در حین انجام آزمون سایش بر حسب نیوتن و D میزان مسافت سایش بر حسب میلی‌متر است. تبدیل میزان کاهش وزن به کاهش حجم از طریق رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

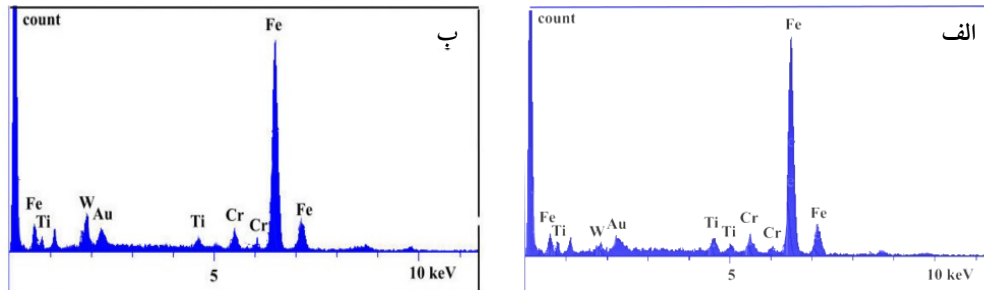
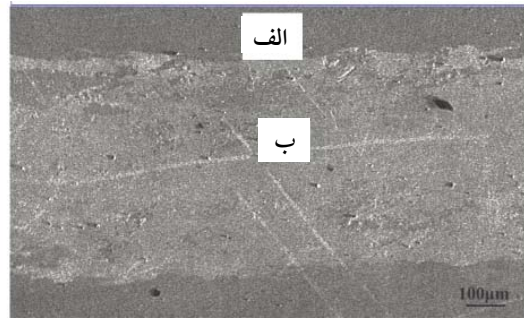
$$\frac{m}{\rho} = (\text{mm}^3) \quad \text{حجم} \quad (2)$$

در این رابطه ρ چگالی پوشش TiN است که برابر با ۵/۴ میلی‌گرم بر میلی‌متر مکعب است [۱۴]. M نیز میزان کاهش وزن بر وزن بر حسب میلی‌گرم است. نتایج تغییرات نرخ سایش بر حسب دمایی که در آن پوشش‌دهی صورت می‌پذیرد در شکل ۳ آورده شده است.

همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش دمایی که در آن پوشش‌های TiN ایجاد می‌شوند، نرخ سایش افزایش می‌یابد. افزایش نرخ سایش با افزایش دما مربوط به افزایش تنش کرنشی در پوشش است [۱۹]. افزایش تنش کرنشی به دلیل افزایش ضخامت پوشش است. در پوششی که در دمای



شکل ۳- نرخ سایش هر یک از نمونه‌ها در سایش دما پایین

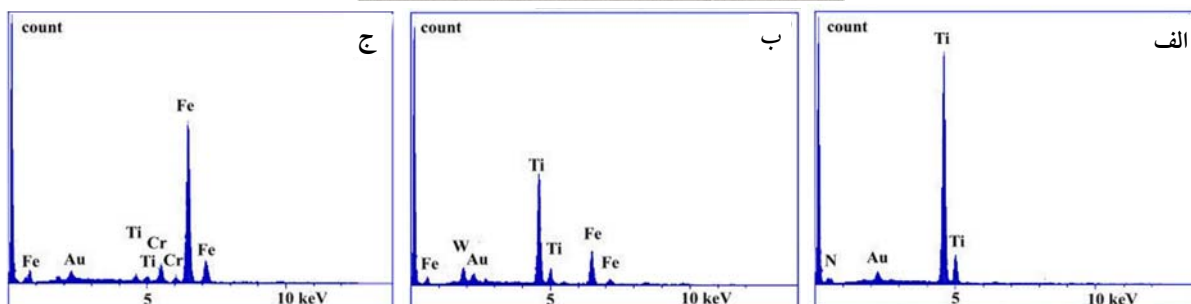
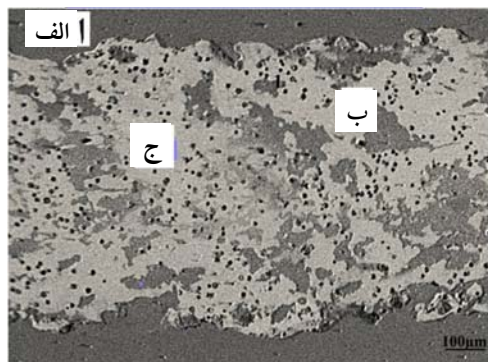


شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مسیر سایش نمونه U1 بعد از آزمون سایش دما پایین و نتایج آزمون EDX از دو نقطه:

الف) مسیر سایش نیافته و ب) مسیر سایش یافته

ضخامت پوشش افزایش می‌یابد و از میزان چسبندگی پوشش به زیرلایه کاسته می‌شود. کاهش استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه در اثر افزایش تنش کرنشی در پوشش است. بنابراین به دلیل کاهش میزان قدرت چسبندگی پوشش به زیرلایه مکانیزم حاکم بر سایش در این وضعیت از نوع خستگی سطحی است. جدول ۳ نشان می‌دهد که رابطه مستقیمی بین ضخامت پوشش و میزان نرخ سایش وجود

سطح زیرلایه کنده شده است. مناطقی که با حرف B نشان داده شده است مربوط به پوشش TiN است که به طور کامل از سطح کنده نشده است. نتایج آزمون EDS از مناطق روشن نشان می‌دهد که این نواحی متعلق به پیک آهن (زیرلایه) است. وجود پیک Ti نیز مربوط به پوشش TiN است. بنابراین سایش از نوع چسبنده خواهد بود. با توجه به اینکه با افزایش دمایی که در آن پوشش TiN ایجاد می‌شود،



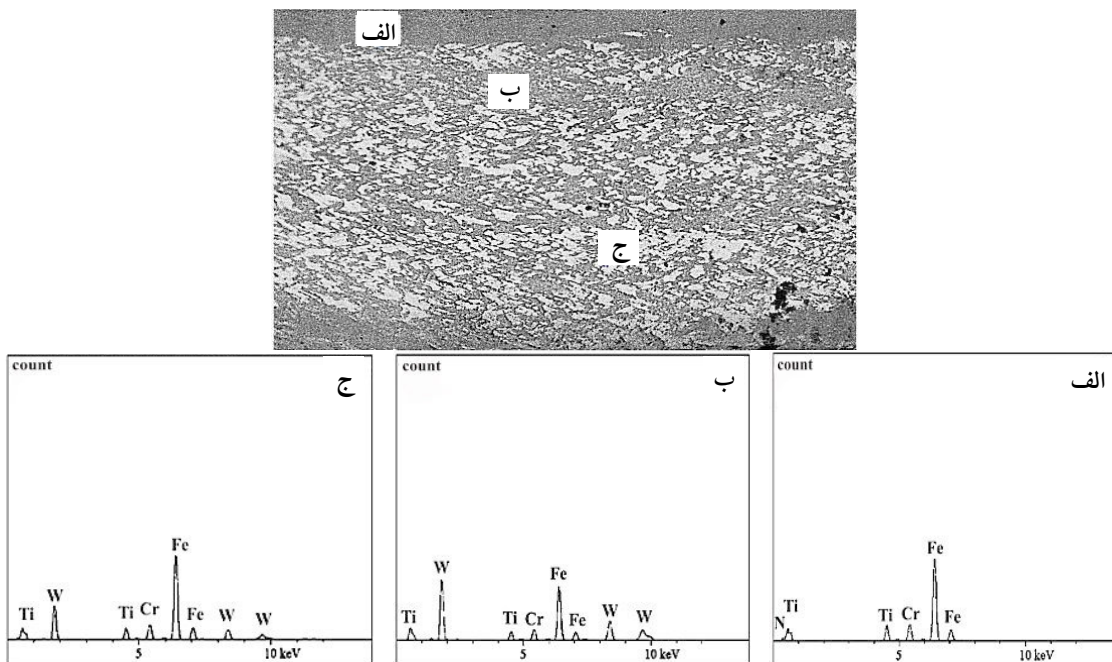
شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مسیر سایش نمونه U_3 بعد از آزمون سایش دما پایین و نتایج آزمون EDX از دو نقطه: الف) مسیر سایش نیافته، ب) و ج) مسیر سایش یافته

پوشش داده شده در دمای 510° درجه سانتی گراد در شکل ۷ نشان داده شده است. آزمون EDS از نواحی A وجود پوشش TiN را تأیید می‌کند در حالی که آزمون EDS از نواحی B اشاره به وجود آهن و تنگستن دارد پیک آهن مربوط به زیرلایه و پیک تنگستن مربوط به تنگستن کاربرد است. آزمون EDS برای نواحی C مثل نواحی B است با این تفاوت که از شدت پیک تنگستن کاسته شده است. تصویر توزیع عناصر تهیه شده از توزیع عناصر آهن، تیتانیوم و تنگستن برای نمونه پوشش داده شده در دمای 510° درجه سانتی گراد در آزمون سایش دما بالا در شکل ۸ نشان داده شده است.

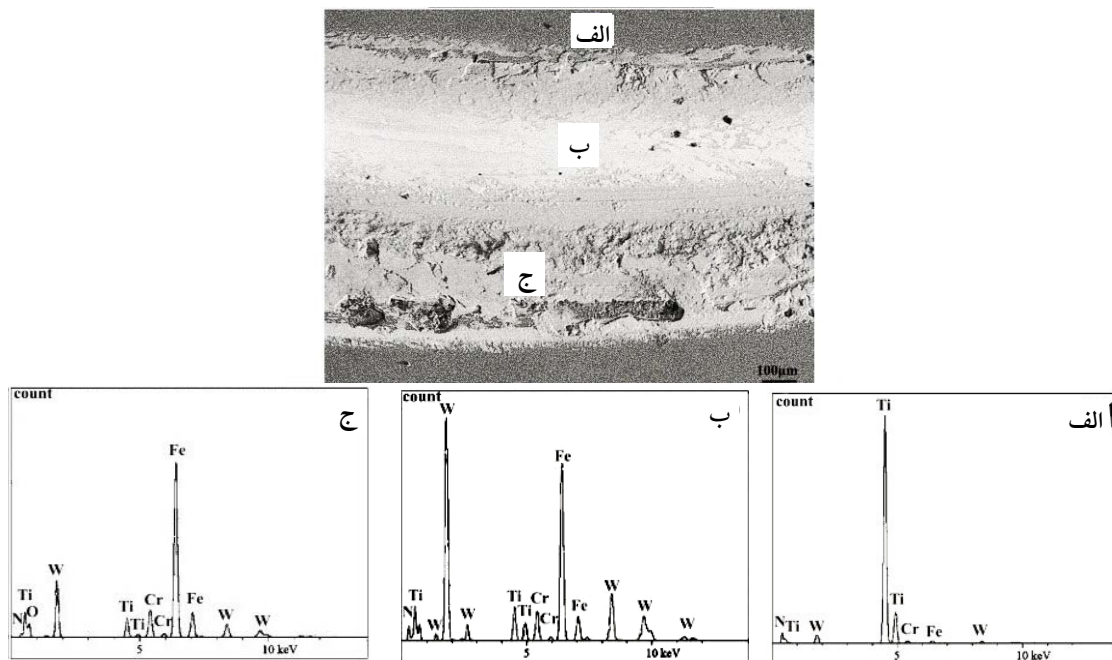
عنصر Ti مربوط به توزیع ذرات TiN است، در حالی که ذرات W مربوط به توزیع ذرات جدا شده از ساچمه WC است. عنصر Fe نیز مربوط به فلز زیرلایه است. به طور کلی می‌توان گفت که مکانیزم حاکم بر سایش دما بالا برای نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای مختلف از نوع چسبان است.

دارد. از سوی دیگر پوششی که در دمای 460° درجه سانتی گراد رسوب داده شده است با 1800 ویکرز دارای بیشترین سختی و پوشش‌های ایجاد شده در دماهای 480° و 510° درجه سانتی گراد با میزان 1300 ویکرز دارای کمترین سختی هستند. نتایج سختی سنجی پوشش نیتريد تیتانیوم در کارهای دیگری هم گزارش شده است [۷، ۱۴ و ۲۰].

نتایج سایش دما بالا برای نمونه پوشش داده شده در دماهای 460° و 510° درجه سانتی گراد در شکل ۶ و ۷ آورده شده است. تصویر SEM تهیه شده از مسیر سایش برای نمونه پوشش داده شده در دمای 460° درجه سانتی گراد در شکل ۶ مناطقی به رنگ روشن را نشان می‌دهد. آزمون EDS از مناطق روشن و پوشش نشان می‌دهد که میزان تنگستن در مسیر سایش افزایش یافته است. تنگستن موجود در مسیر سایش مربوط به چسبیدن ذرات تنگستن کاربرد به پوشش TiN است. بنابراین مکانیزم حاکم بر سایش از نوع چسبان است. تصویر SEM از مسیر سایش دما بالا برای نمونه



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مسیر سایش نمونه U1 بعد از آزمون سایش دما بالا و نتایج آزمون EDX از سه نقطه:
 الف) مسیر سایش نیافته، ب) و ج) مسیر سایش یافته



شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مسیر سایش نمونه U3 بعد از آزمون سایش دما بالا و نتایج آزمون EDX از سه نقطه:
 الف) مسیر سایش نیافته، ب) و ج) مسیر سایش یافته

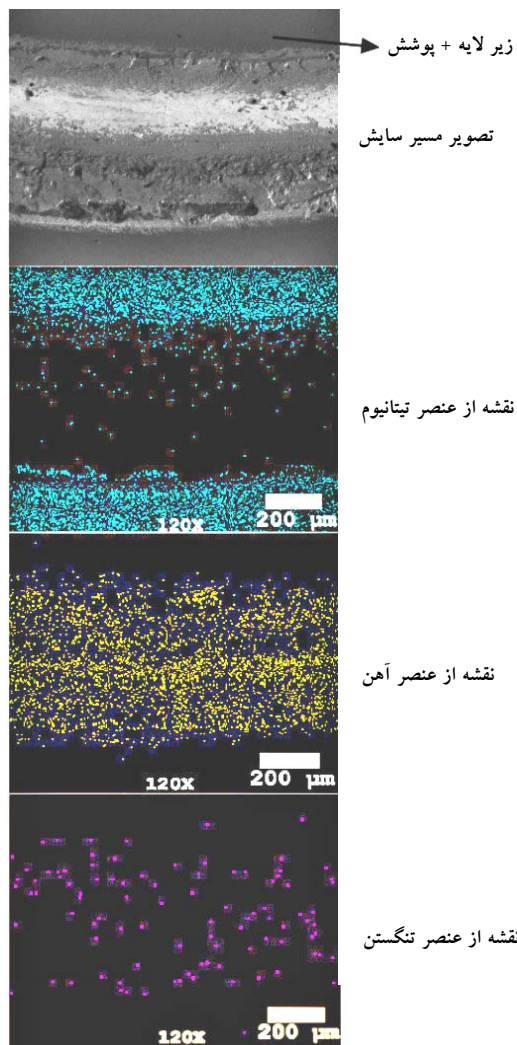
۴- نتیجه گیری

در این تحقیق خواص تریبولوژیکی پوشش TiN ایجاد شده به روش PACVD روی فولاد H۱۳ مورد بررسی قرار گرفت. دمایی که در آن پوشش TiN روی زیرلایه ایجاد می‌شود، روی میزان ضخامت و نرخ سایش پوشش تأثیر مستقیمی دارد. نتیجه‌گیری که از این بررسی حاصل می‌شود، به شرح زیر است:

- ۱- آزمون دما پایین برای نمونه پوشش داده شده در دمای ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که مسیر سایش دچار تغییر شکل پلاستیک می‌شود و برای پوششی که در دمای ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد پوشش داده شده است به‌طور غالب به صورت خستگی سطحی است.
- ۲- با افزایش دمایی که در آن پوشش TiN رسوب داده می‌شود میزان ضخامت و نرخ سایش افزایش می‌یابد.
- ۳- مکانیزم حاکم بر سایش دمابالا برای نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای مختلف به صورت چسبان است.

تقدیر و تشکر

از زحمات خانم ولیعی که در گردآوری اطلاعات این مقاله کمک کردند تقدیر و تشکر می‌شود.



شکل ۸- توزیع عناصر در مسیر سایش نمونه‌ی U۳ بعد از آزمون سایش دمابالا

مراجع

1. Badisce, E., Fontalvo, G., Stoiber M., and Mitterer, C. "Tribological Behavior of PACVD TiN Coatings in the Temperature Range up to 500 °C", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 163, pp. 585-590, 2003.
2. Stoiber, M., Badisce, E., Lugmair, C., and Mitterer, C., "Low-Friction TiN Coatings Deposited by PACVD", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 163, pp. 451-456, 2003.
3. Mitterer, C., Holler, F., Reitberger, D., Badisch, E., Stoiber, M., Lugmair, C., Nobauer, R., Muller, T., and Kullmer, R., "Industrial Applications of PACVD Hard Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 163, pp. 716-722, 2000.
4. Ebrahimi, M., Mahboubi, F., and Naimi-Jamal, M.R., "Wear Behavior of DLC Film on Plasma Nitrocarburized AISI 4140 Steel by Pulsed DC PACVD: Effect of Nitrocarburizing Temperature", *Diamond and Related Materials*, Vol. 52, pp. 32-37, 2015.
5. Bewilogua, K., Bräuer, G., Dietza, A., Gäbler, J., Gochb, G., Karpuschewskic, B., and Szyszkaa, B., "Surface Technology for Automotive Engineering", *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, Vol. 58, pp. 608-627, 2009.
6. Klimek, K.S., Gebauer-Teichmann, A., Kaestner, P., and Riea, K.T., "Duplex-PACVD Coating of Surfaces for Die Casting Tools" *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5628-5632,

- 2007.
7. Son, S.-J., Yia, K.-W., Mahrholz, J., and Rie, K.-T., "Numerical Studies on up Scaling of Metal Organic PACVD Processes Used for Tribological Coating in Automotive Industry", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 7318-7326, 2007.
 8. Podgornik, B., Leskovšek, V., and Arh, B., "The Effect of Heat Treatment on the Mechanical, Tribological and Load-Carrying Properties of PACVD-Coated Tool Steel", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 232, pp. 528-534, 2013.
 9. Rees JR, W. S., *CVD of Nonmetals*, Wiley-VCH, 2008.
 10. Jones, A. C., and Hitchman, M. L., *Chemical Vapor Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Royal Society of Chemistry, 2009.
 11. Choy, K., "Chemical Vapour Deposition of Coatings", *Progress in Materials Science*, Vol. 48, pp. 57-170, 2003
 12. Ierson, P.H. O., *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, William Andrew, 1999.
 13. Archer, N., "The Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition of TiC, Tin and TiC_xN_{1-x} ", *Thin Solid Films*, Vol. 80, pp. 221-225, 1981.
 14. Wanger, J., Mitterer, C., Penoy, M., Michotte, C., Wallgram, W., and Kathrein, M., "The Effect of Deposition Temperature on Microstructure and Properties of Thermal CVD TiN Coatings", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 26, pp. 120-126, 2008.
 15. Mogensen, K. S., Thomsen, N. B., Eskildsen, S. S., Mathiasen, C., and Bottiger, J., "A Parametric Study of Thermostructural, Mechanical and Tribological Properties of PACVD TiN Coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 99, pp. 140-146, 1998.
 16. Hilton, M. R., Salmeron, M., and Somorjai, G. A., "The Effect of Argon during the Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition of TiN", *Thin Solid Films*, Vol. 167, pp. L31-L34, 1988.
 17. Oguri, K., Fujita, H., and Arai, T., "Effect of N_2 -to- $TiCl_4$ Flow Rate Ratio on the Properties of TiN Coatings Formed by D.C. Discharge Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 195, pp. 77-88, 1991.
 18. Hardell, J., and Prakash, B., "Tribological Performance of Surface Engineered Tool Steel at Elevated Temperatures", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 28, pp. 106-114, 2010.
 19. Takadom, J., and Bennani, H. H., "Influence of Substrate Roughness and Coating Thickness on Adhesion, Friction and Wear of TiN Films", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 96, pp. 272-282, 1997.
 20. Badisch, E., Stoiber, M., Fontalvo G., and Mitterer, C., "Low-Friction PACVD TiN Coatings: Influence of Cl-Content and Testing Conditions on the tribological properties", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 174, pp. 450-454, 2003.