

# 後熱處理對 ADI 披覆 TiN/Cu 雙層鍍膜結構之影響

## Effect of Post Heat Treatment on Structure of TiN/Cu

### Duplex Coatings on ADI Containing Copper.

房瑛展<sup>1</sup> 許正勳<sup>2\*</sup> 陳荃豪<sup>1</sup> 謝宗翰<sup>1</sup>

Y.C. Fang<sup>1</sup>, C.H. Hsu<sup>2</sup>, C.H. Chen<sup>1</sup>, C.H. Hsieh<sup>1</sup>

大同大學材料工程研究所

Department of Materials Engineering, Tatung University

#### 摘要

由於 PVD-TiN 經常被使用來改善金屬材料之耐腐蝕及耐磨耗性，而電鍍銅可增加電熱傳導性，因此為了結合此兩種鍍膜特性，本研究嘗試先利用電鍍銅為中介層，再披覆 PVD-TiN 於沃斯回火球墨鑄鐵(ADI)基材上，然後於 300°C 進行不同持溫時間之熱處理，以便瞭解後熱處理對 TiN/Cu-ADI 雙層鍍膜結構之影響。

實驗結果顯示：(1)ADI 經 300°C 後熱處理並不會改變其沃斯肥粒體的獨特顯微組織；(2)電鍍銅中介層可順利填補 ADI 表面球墨孔洞，降低了 PVD-TiN 表面粗度；(3)隨著後熱處理時間增加至 20h，不但 Cu 會明顯擴散至 TiN 薄膜，而且在外表面亦會同時形成氧化膜薄層。

**關鍵詞：**沃斯回火球墨鑄鐵、PVD-TiN、電鍍銅、後熱處理、氧化膜

#### ABSTRACT

It is known that PVD-TiN has been widely applied in improving metal's corrosion resistance and wear resistance. Moreover, copper plating can also increase the electric and heat conductivity of metals. So in order to combine the two coating characteristics, this study first used copper plating as intermediate layer, and then coated TiN by cathodic arc deposition on Cu-ADI substrates. The duplex coated

specimens were held at 300°C for different heat treatment time for understanding the post-heat treatment on the coating properties of the TiN/Cu coated Cu-ADI.

Experimental results showed that: (1). ADI didn't alter its ausferrite microstructure after 300°C heat treatment; (2). Copper plating as an intermediate layer could successfully fill the graphite holds on the surface of ADI; (3). Cu obviously spread into TiN film and an oxide film formed on the out-layer with increasing the post-heat time up to 20 hours.

**Keywords:** Austempered ductile iron, PVD-TiN, Copper plating, Post heat treatment, Oxide film.

#### 1. 前言

近十年來，隨著操作儀器功能多樣化以及熱處理技術逐漸成熟，越來越多的鋼鐵材料都可透過熱處理的方式，以達到產業的殷切需求。

沃斯回火熱處理形成沃斯回火延性鑄鐵 (Austempered ductile iron, ADI)，其具有優越性能包括高強度、耐磨耗、抗疲勞、韌性佳及質量輕等優點[1]，因此廣泛運用在汽車零件，齒輪，鐵軌及煞車塊等材料上。然而，其雖有良好的機械性質，但因表面組織具有裸露且質軟的球狀石墨，可能會嚴重影響其表面性質。為了改善其表面性質，有研究利用添加微量銅合金元素的方式，除了增加硬化能

外，並可降低球墨數。此外，亦有文獻 [2.3] 指出可藉由電鍍銅 (copper electroplating, CE) 表面改質處理，使銅膜均勻的披覆在延性鑄鐵上可填補石墨孔洞、降低表面粗糙度。

現今銅料需求量逐年上升 [4]，電鍍銅技術已在工業上廣泛運用，因其製程簡單易懂、成本低廉、同時又可改善膜層間附著性，因此在裝飾鍍膜中通常使用電鍍銅作為預鍍層，後續將可有效的提升鍍層之光澤度及防銹性。

如眾所周知，PVD 表面改質技術在現今工業上應用已相當廣泛，例如在工具鋼、模具鋼或硬質合金上披覆陶瓷硬膜 (TiN、CrN、ZrN 及 TiAlN)，都可有效提升工件使用壽命、耐磨耗性、耐腐蝕及耐熱性等 [6]。

為了拓展 ADI 多元化的應用，本研究搭配採用四種業界常使用的方法，分別是(1)添加微量銅合金元素之合金設計，(2)沃斯回火熱處理(鹽浴爐)，(3)電鍍銅及 CAD (Cathodic arc deposition) 表面處理及(4)後熱處理(空氣爐)。

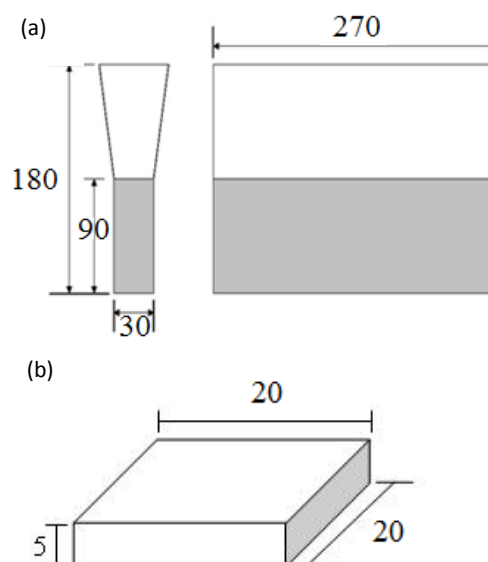
## 2. 實驗方法與步驟

### 2.1 基材準備

本研究所使用的基材為延性鑄鐵，材料是委託大同公司鑄造廠協助進行澆鑄製作，並將材料澆注於 Y-block 鑄件中，其外觀及尺寸如 Fig.1 所示。在澆鑄過程中，因為鐵水凝固而產生的縮孔現象大多會出現在鑄塊上半部位，所以本實驗只選用下半部位之處進行試片取樣，如 Fig.1(a) 中灰色部分。鍍膜試片取樣被加工成  $20 \times 20 \times 5 \text{mm}^3$  的形狀，如 Fig.1(b) 所示。切取延性鑄鐵(DI)試片後，先利用輝光放電分析儀(GDS)進行材料成份定量分析，分析結果之化學組成列於 Table 1。

**Table 1** Chemical compositions of the experimental material in this study.

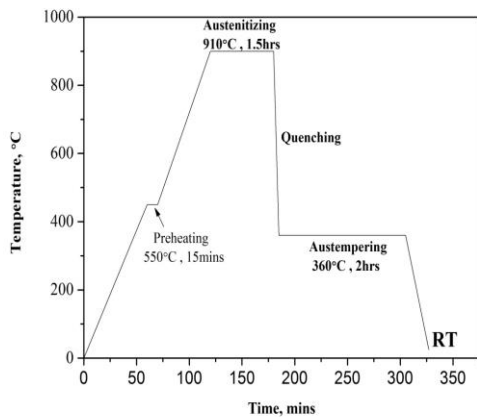
Element	C	Si	Mn	P	Cu	S	Fe
Wt%	3.39	1.45	0.21	0.07	1.04	0.03	Bal.



**Fig.1** (a) Diagram of Y-block castings, (b) Dimensions of the specimens in this study. (unit: mm)

### 2.2 沃斯回火熱處理

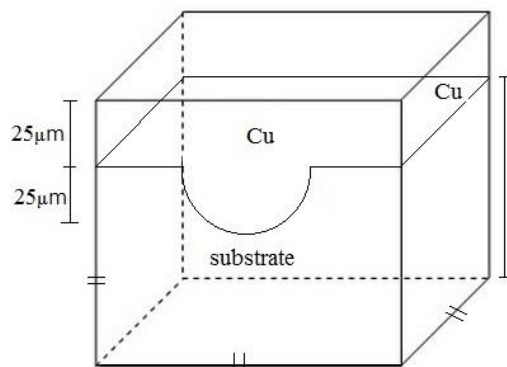
此熱處理步驟如 Fig.2 所示，將球墨鑄鐵試片放置於中溫鹽浴爐旁，藉由坩鍋的餘熱蒸發試片表面之水氣，先將中溫鹽預熱至  $550^\circ\text{C}$  持溫 15 分鐘，使爐內能均勻受熱，然後再升溫至  $910^\circ\text{C}$ ，再將試片放入，並持溫 1.5 小時，使試片組織完全沃斯田鐵化再迅速置入  $360^\circ\text{C}$  鹽浴爐進行淬火，並在鹽浴爐持溫 2 小時進行沃斯回火處理，淬火的時間要短，以避免因冷卻速率太慢而生成波來鐵之組織。沃斯回火處理達到所需時間後，取出試片以空冷方式冷卻至室溫，即可形成 ADI。此流程重點在於延性鑄鐵經沃斯田鐵化溫度淬火至沃斯回火溫度之階段，必須避開 TTT 曲線的鼻端點，以避免波來鐵的產生。



**Fig.2** Schematic diagram of austempering heat treatment.

### 2.3 表面電鍍銅處理

將 ADI 經過表面研磨拋光之後進行電鍍銅(Copper electroplating)處理，披覆圖如 Fig.3 所示，因基材微組織中具有平均直徑為 50 $\mu\text{m}$  之球墨孔洞，為了降低表面孔洞對後續薄膜附著性之不良影響，採用電鍍銅鍍膜，希望可均勻披覆在基材表面，其沉積時間為 1hr，並觀察電鍍銅厚度是否能夠完整的填補球墨孔洞。

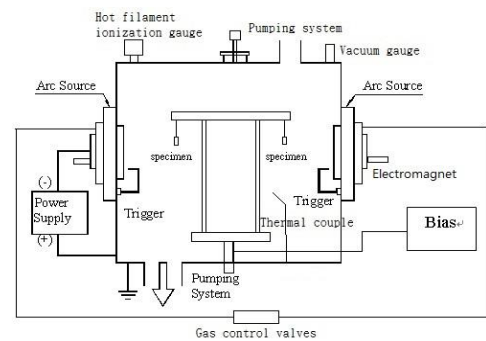


**Fig.3** Schematic diagram of Cu interlayer on the ADI surface.

### 2.4 CAD-TiN 鍍膜處理

本實驗設計乃利用低製程溫度 (200 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ )之 CAD 法沉積 TiN 單層膜於厚度為 25 $\mu\text{m}$  之電鍍銅，CAD 系統示意圖如 Fig.4，分別使用  $\text{Ti}_{(99.5\text{wt}\%)} \times 2$  雙顆靶材，離子轟擊結束後，開始進行本實驗之 TiN 膜層披

覆，偏壓值設定為-150V，首先引弧 Ti 靶，沉積 Ti 膜 30 secs，接者通入反應氣體氮氣  $\text{N}_2$ (30 sccm)，同時緩慢減少氬氣流量，保留部份氬氣(15 sccm)做為保護靶材之用，沉積 TiN 之膜層 30 mins。本實驗設計之製程參數，詳列於 Table 2。



**Fig.4** Schematic diagram of cathodic arc deposition system.

**Table 2** CAD processing parameters for TiN coatings in this study.

Parameter	condition
Two targets	$\text{Ti}_{99.5\text{wt}\%} \times 2$
Cathode current	50A
Working pressure	0.21 Pa ( $1.57 \times 10^{-3}$ Torr)
$\text{Ar}^+$ Bombardment	-600V/mins
Substrate bias	-150 V
Substrate temperature	260 $^{\circ}\text{C}$
Rotation rate	4 rpm
Target to substrate distance	150 mm
Reaction gas for TiN	$\text{N}_2$ (30 sccm)
Deposition time	30 mins

### 2.5 後熱處理

將電鍍銅中介層及表面鍍上 TiN 之 ADI 放置 300 $^{\circ}\text{C}$ 之程序控制箱型空氣爐中分別持溫 1 小時、5 小時、10 小時及 20 小時，觀察電鍍銅及氮化鈦薄膜是否會後熱處理產生鍍膜組成、結構或是性質的改變，並將處理之試片以各代碼方式表示，將表示法列於 Table 3。

**Table 3** The coating & post heat treatment conditions and specimen codes.

Specimen code	Coatings and post heat treatment time
S1	ADI_TiN
S2	ADI_Cu
H0	ADI_Cu/TiN_0hr
H1	ADI_Cu/TiN_1hr
H5	ADI_Cu/TiN_5hr
H10	ADI_Cu/TiN_10hr
H20	ADI_Cu/TiN_20hr

## 2.6 基材微結構觀察

將原基材 Cu-DI 試片進行研磨拋光，利用 80 號砂紙研磨至 1200 號砂紙，再使用  $1\mu\text{m}$  及  $0.3\mu\text{m}$  之氧化鋁粉進行拋光，拋光後之試片經過 5 wt% 之 Nital 溶液腐蝕，即可利用光學顯微鏡 (Optical microscope, OM) 進行金相觀察，以確認 DI 之金相組織；並利用金相觀察球狀石墨大小及基地組織。經過沃斯回火、CAD 鍍膜及後熱處理之試片，亦皆藉著上述過程進行 ADI 顯微組織確認。

## 2.7 鍍膜性質分析

熱處理後，為了解處理膜層元素的變化，使用 EPMA 做分析鍍膜表面的元素分布 (Mapping) 的定量分析，在 XRD 方面，為了避免基材訊號的產生而影響膜層的判定，故此次實驗以高功率低角度入射方式對鍍膜表面進行膜層之結構鑑定，靶材為 Cu 靶，掃描速率為  $2^\circ/\text{分}$ ，入射角為  $1^\circ$ 。

為深入探討熱處理前後是否有膜層的變化以及其它相的形成，使用 FE-SEM 觀察橫截面膜層厚度變化情形及表面形態，使用 TEM 了解膜層熱處理前後是否有膜層性質的改變。

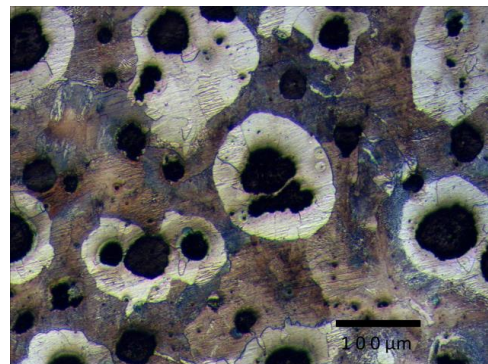
## 3. 結果與討論

### 3.1 基材微觀組織

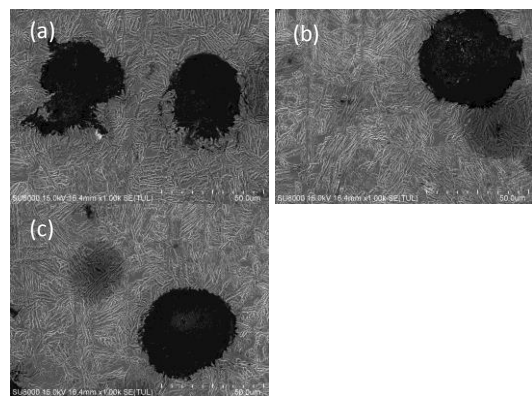
本研究所採用的是 1 wt.% 銅合金化延性鑄鐵，表面經研磨拋光後，使用 5 wt.% Nital 溶液腐蝕，經腐蝕後所得之金相觀察如 Fig.5 所示。可

觀察到顯微組織具有環繞球墨之白色肥粒鐵及層狀波來鐵之牛眼組織，經計算球墨平均直徑約為  $50\mu\text{m}$ 。

基材進一步經過沃斯回火熱處理後，以相同方式處理再次進行觀察 ADI 基材微觀組織。Fig.6(a) 所示為經過  $360^\circ\text{C}$  2hrs 沃斯回火熱處理後的 ADI 微結構；另 ADI 基材經過電鍍銅及 CAD 鍍膜製程後，亦將切取試片進行 OM 微觀組織觀察，其微結構如 Fig.6(b) 所示；最後將鍍膜後之 ADI 放入空氣爐中加熱至  $300^\circ\text{C}$  並持溫 1hr、5hr、10hr 及 20hr，最後將膜層去除並使用 OM 觀察，經後熱處理基材之微結構如 Fig.6(c)，由此三張微觀組織照片比較，沒有明顯差異性。



**Fig.5** Microstructure of Cu\_DI(100x).



**Fig.6** Microstructure of Cu-ADI. (a) Before coating treatment. (b) After coating treatment, and (c) After post heat treatment at  $300^\circ\text{C}$  for 20 hr.



### 3.2 膜層 XRD 結構分析

利用高功率低角度入射的方式，對各種鍍膜試片表面進行 XRD 分析，以便確認不同參數之膜層結構。由 Fig.7 可以觀察到單層電鍍銅層之繞射峰曲線，經對照 JCPD pattern 後可得知其為 FCC 之晶體結構，繞射峰形成於  $43.3^\circ$ 、 $50.4^\circ$ 、 $74.2^\circ$  及  $90.0^\circ$ ，分別屬於(111)、(200)、(200)及(311)結晶面，當中又以(111)特性峰強度最強；而 TiN 薄膜之晶體結構與電鍍銅相同，皆為 FCC 結構，於  $36.2^\circ$ 、 $42.3^\circ$  及  $62.5^\circ$  有峰值產生，分別為(111)、(200)、(220)結晶面，其中(200)為主要優選平面。由於後熱處理持溫時間不同分別為 1hr、5hr、10hr 及 20hr 之試片，其結果顯示，電鍍銅 3 種繞射平面(111)、(200)及(220)隨著加熱時間的增加，繞射峰強度逐漸提高。然而 TiN 之繞射峰隨著持溫時間增加，而逐漸減弱。根據文獻[19,20]判斷為表層 TiN 薄膜獲得熱處理所提供熱能，使得薄膜之原子重新排列，具有結晶化之效果，因此 TiN 厚度亦隨著加熱時間增加而變薄，使得入射光容易穿透 TiN 層，而在 Cu 層中產生繞射，造成 Cu 的繞射峰值皆變高。

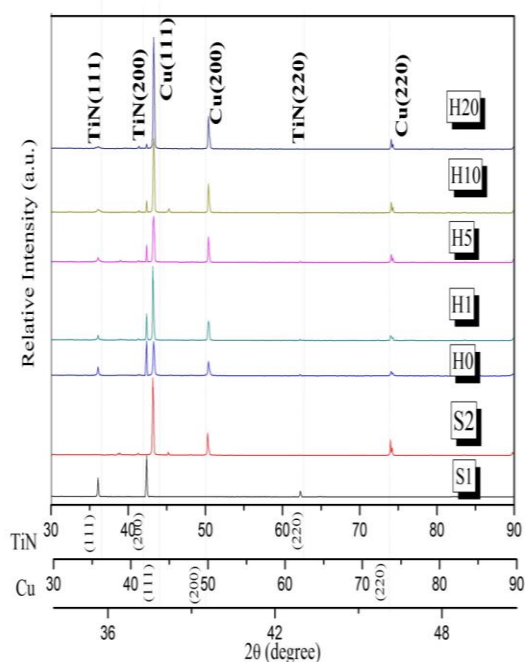


Fig.7 XRD pattern of the TiN、Cu and post heat treatment specimens

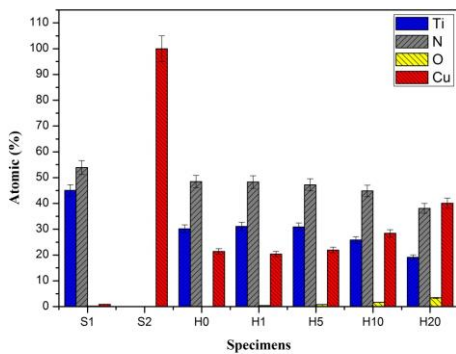
### 3.3 膜層表面成分分析

為了瞭解膜層成分組成是否因後熱處理時間不同而影響其結構及特性，利用電子探針微區分析儀 (Electron probe microanalyzer, EPMA) 做膜層中元素的定量分析，測量深度約為  $1\mu\text{m}$ ，每個參數隨機取 5 點測量原子百分比及重量百分比，計算平均後列表於 Table 4。本研究係以電鍍銅作為中介層，表層再披覆單層 TiN 陶瓷膜。

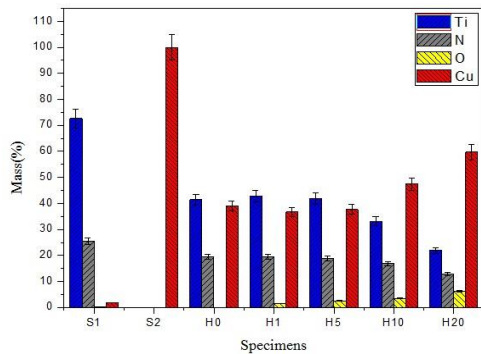
利用熱處理過後之 CAD 鍍膜試片，各組試片分別為 S1、S2、H0、H1、H5、H10 及 H20，由 S1 可得知 TiN 薄膜厚度約為 500 nm，輝光放電的深度是由原子序大小所影響(約為  $1\mu\text{m}$ )，由於表面為氮原子、氧原子及鈦原子所組成之薄膜，其為原子序較小之元素，導致激發深度較深，使基材銅元素的出現；而 S2 則可確定為 99.99 at.% 之純銅膜層；在 H0~H20 數據相比較，可以發現 Ti 與 N 含量逐漸下降，而 O 與 Cu 的含量卻上升，如 Fig.8、Fig.9 所示。其原因為熱處理的過程中，表面之 TiN 薄膜會與大氣中之氧氣形成氧化物層，因後熱時間越長，薄膜與氧氣接觸時間越久，使得氧化層厚度逐漸變厚，故可觀察氧原子之比例逐漸提高；同時在受熱期間中介層之銅原子獲得熱能，使銅原子擴散至 TiN 膜層當中，亦隨著時間增長其含量明顯的提高，因而降低 Ti 與 N 在整體當中之比例。

**Table 4** Chemical composition of the coatings analyzed by EPMA (at%).

Specimens	Ti(at%)	N(at%)	O(at%)	Cu(at%)
S1	45.02±2.25	53.90±2.69	0.19±0.01	0.86±0.04
S2	0.02±0.01	0	0.03±0.001	99.97±4.99
H0	30.15±1.50	48.45±2.42	0	21.39±1.07
H1	31.09±1.55	48.29±2.41	0.44±0.02	20.36±1.01
H5	30.86±1.54	47.22±2.36	0.78±0.04	21.91±1.09
H10	25.81±1.29	44.83±2.24	1.65±0.08	28.41±1.42
H20	19.08±0.95	38.08±1.90	3.35±0.16	40.06±2.00



**Fig. 8** Comparison of average atomic concentration for the coated and post heat-treated specimens.

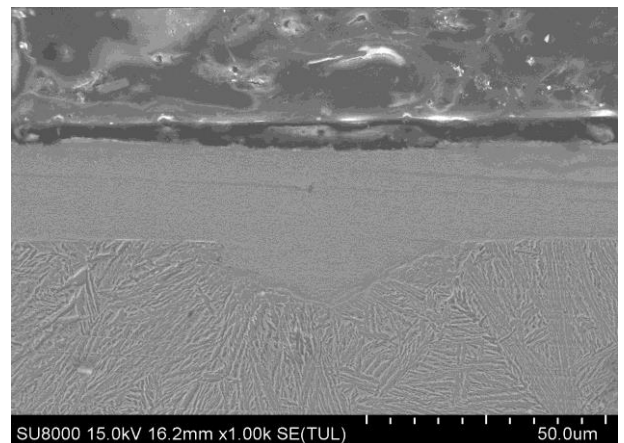


**Fig. 9** Comparison of average mass concentration for the coated and post heat-treated specimens.

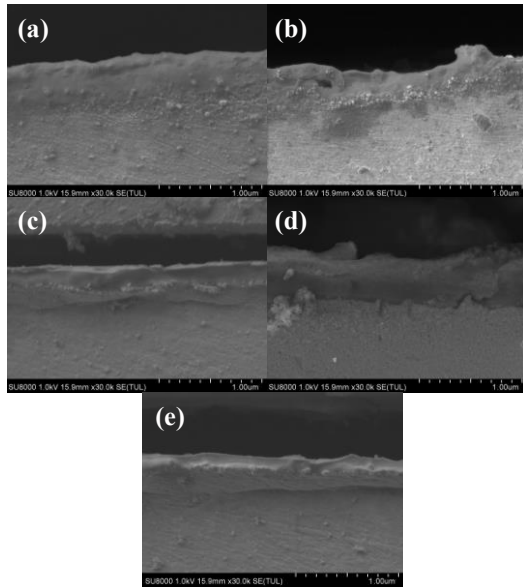
### 3.4 膜層橫截面形貌觀察

本研究利用電鍍銅作為中介層，其可完全覆蓋表面之石墨坑洞，有效提升後續鍍膜的附著性。由 Fig. 10 可以看到電鍍銅介層厚度約為 25 $\mu$ m，可有效填補表面石墨孔洞之缺陷。

接著利用 FE-SEM 觀察不同熱處理時間下之膜層橫截面圖；Fig.11(a)~(e)為 H0、H1、H5、H10、H20，可以觀察到 TiN 膜厚隨著後熱時間變長，膜厚逐漸變薄，但氧化膜層因時間增加逐漸變厚。並且從 H0~H5 可以看出表面氧化層並非平坦均勻披覆在 TiN 薄膜上(Fig.11(a)-(c))，乃因於試片放於空氣爐中，使表面受熱不均，而造成氧化膜層厚度不同；Fig.11(d)及 Fig.11(e)可觀察到氧化層因為後熱時間較長，表面具有足夠之時間可形成緻密氧化膜並且披覆較均勻。



**Fig.10** Cross-sectional view of copper plating interlayer on ADI substrate.



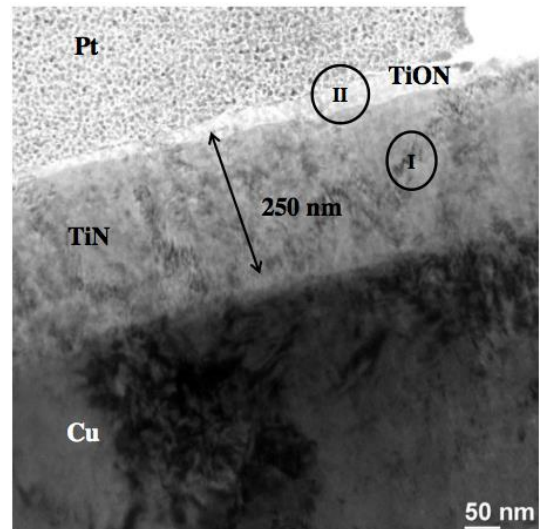
**Fig.11** Cross-sectional FE-SEM micrographs (30000X) of the TiN coated specimens with CE interlayer through different post heating time: (a)H0, (b)H1, (c)H5, (d)H10, and (e)H20.

### 3.5 膜層結構 TEM 分析

由 TEM 觀察膜層之橫截面，如 Fig.12 所示，此圖為經加熱持溫 20 小時之試片，經測量 TiN 厚度約為 250 nm，同時表面具有約 50 nm 之氧化物膜層。並放大倍率後觀察 TiN 與氧化物膜之間顯微結構，由 Fig.13(a)、(b) 可以觀察到 TiN 薄膜含有平行之晶格形貌及垂直膜層之柱狀晶結構，並在 TiON 薄膜中亦發現相同之晶格排列，故推測 TiN 及 TiON 皆由微小晶粒所組合而成。同時，在微觀結構中亦觀察到具有顆粒狀之物質摻雜於 TiN 及 TiON 膜層當中，為了判斷其是否為 Cu 原子，而進行 EDX 半定量元素分析，如 Fig.14(a)、(b) 所示，其結果顯示皆有微量 Cu 元素的訊號出現，即表示銅原子形成擴散效果，判斷其為銅獲得熱能產生驅動力進而擴散至氧化物之表層，形成摻雜效果 (doping)，而非與膜層產生化合物。

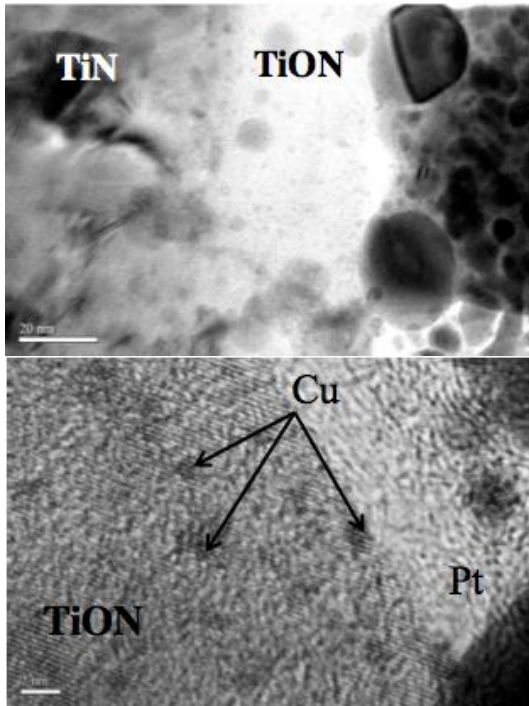
為了進一步確認 TiON、CE 及 TiN 之晶體結構而使用 TEM 繞射圖樣

(Selected area diffraction, SAD)進行分析。由於 TiON 薄膜之厚度過薄(50 nm)，若使用 SAD 之 TEM-mode 模式，其偵測範圍已超過 TiON 薄膜之厚度，則無法精準截取 TiON 之繞射圖樣，故採用 TEM-NBD 模式，因其可達到奈米級之晶體結構分析，Fig.15 為 TiON 之繞射圖，而 CE 之 SAD 如 Fig.16(a)所示，可發現其為單晶結構之繞射點所組成，利用 SAD 計算出晶格常數 d 值，經過 JCPDS 及繞射圖樣(如 Fig.16(b)所示)，對照後可判定為 FCC 結構，其繞射點分別為 (111)、(200)、(220) 及 (311) 之平面族；亦可用 TiN 之 SAD 計算繞射環之 d 值，其平面分別為 (111)、(200)、(220) 等繞射環(如 Fig.17)，其數據列於 Table 6。故可確認 TiN 薄膜與電鍍銅皆為 FCC 之結構，且繞射平面皆一致。

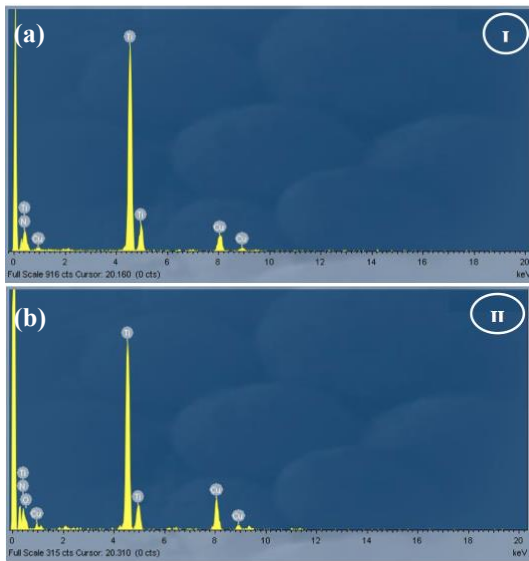


**Fig.12** Cross-sectional TEM image of the Cu/TiN/20hr multilayer.

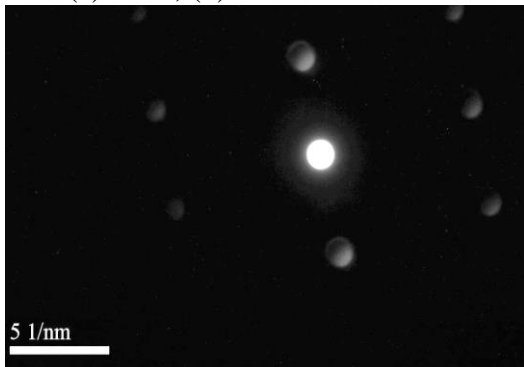




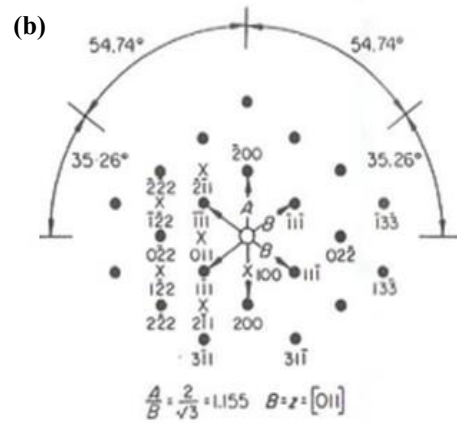
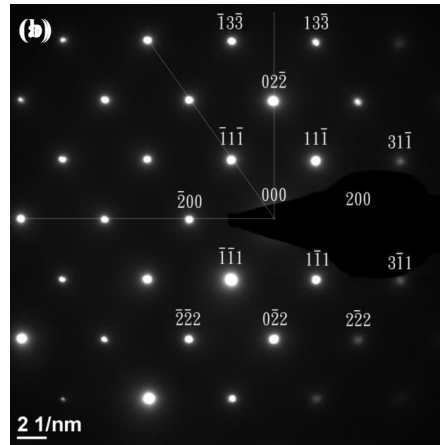
**Fig.13** Cross-sectional TEM images of the TiON.



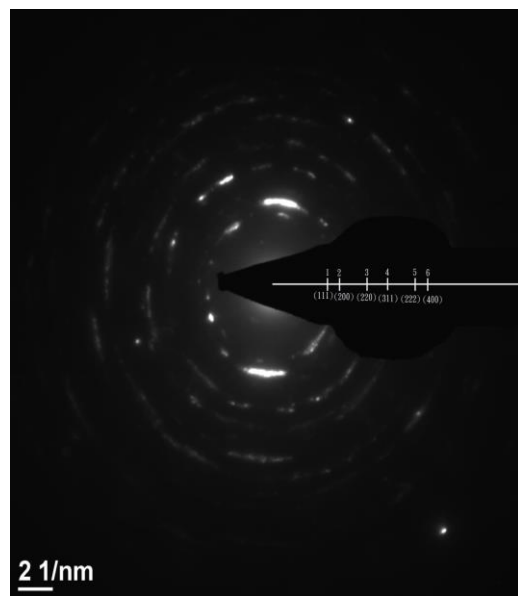
**Fig.14** EDS analysis of the thin film. (a) area I, (b) area II.



**Fig.15** Nano-beam electron diffraction pattern of the TiON.



**Fig.16** TEM selected area electron diffraction (SAED). (a) The pattern of FCC structure the copper electroplating, (b) Diffraction pattern of Fcc crystal.



**Fig.17** TEM selected area electron diffraction (SAED) pattern of the TiN.



**Table 6** Distances for the TiN monolayer.

Ring number	Experimental $d_{hkl}(\text{Å})$	TiN ( $\text{Å}$ )
1	2.43	2.44 (111)
2	2.17	2.12 (200)
3	1.49	1.51 (220)
4	1.28	1.27 (311)
5	1.22	1.22 (222)
6	1.07	1.06 (400)

#### 4. 結論

1. 本研究基材為 Cu-ADI，經表面披覆電鍍銅足以包覆石墨孔洞，並以陰極電弧沉積法在 Cu-ADI 基材表面披覆 TiN 薄膜，最後經後熱處理加熱至 300°C 最久持溫 20 小時，經金相觀察比較 CAD 製程前後及熱處理過後，可確認鍍膜製程與後熱處理不會影響基材微結構。
2. 經 TEM 確認後可知電鍍銅為 FCC 單晶結構，繞射平面分別為(111)、(200)、(220)、(311)；而 TiN 薄膜可判斷為奈米晶格結構，並且對照 JCPDS 亦可確認為 FCC 結構。
3. 另從 TEM 觀察得知 TiN 薄膜厚度約為 250 nm，經不同加熱時間後，從 XRD pattern 可以發現，當加熱時間越長，TiN 薄膜之繞射峰逐漸變弱，而電鍍銅之特性峰逐漸變強。是因為 TiN 與空氣中氧氣結合成氧化層，使其整體厚度變薄，同時由 TEM 之線掃描確認銅原子擴散至 TiN 薄膜，導致上述之情況產生。

#### [參考文獻]

1. 林冠廷，“銅鉬合金化沃斯回火球墨鑄鐵顯微組織及其特性之研究”，大同大學材料工程研究所碩士論文，2009，pp.67-87。
2. X.X. Zhu, L. LI, W. Li, H. Liu, “A variable hydrophobic surface improves corrosion resistance of

- electroplating copper coating” , Applied Surface Science, Volume 257, 2011, pp.5524-5528.
3. Z. Abdel Hamid, A. Abdel Aal, “New environ, emtally friendly noncyanide alkaline electrolyte for copper electroplating” Surface & Coatings Technology, 203, 2009, pp.1360-1365.
4. 鑄造科技，250 期，2010 年 7 月月刊，pp.19-23.
5. 金屬工業研究發展中心，金屬先鋒報，2008，7 月 15 日第 43 期。
6. E. Galvanetto, F. Borgioli, F.P. Galliano, T. Bacci, “Improvement of wear and corrosion resistance of RPS Ti-TiN coatings by means of thermal oxidation” Surface & Coatings Technology, 200 , 2006 , pp.3650-3655.
7. 熱處理，李正國、李志偉、林本源、邱錫榮、陳文嘉、溫焜亮、傅豪、蔡履文，2005，高立圖書有限公司。
8. 林良清,梁正華編著, ”新編球墨鑄鐵手冊(III)”, 中華民國鑄造學會編印, (民國七十五年), pp.125-127.
9. Milton Ohring: Material Science of Thin Films, 2nd Ed, Academic Press, London, 2002, pp.95-96, 357-399, 497-504, 716-719, 766-776.
10. Donald M. Mattox: Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, New Jersey, 1998, pp.1-98, 378-397, 444-495.
11. H. Randhwa and P.C. Johnson, “Technical Note: A Review of Cathodic Arc Plasma Deposition and Their Applications”, Surface and Coatings Technology, 3, 1987, pp.303~318.
12. H. Randhwa, “Cathodic Arc Plasma Deposition Technology”, Thin Solid Films, 167, 1988, pp.175~185.
13. P.J. Martin , A. Bendavid, “Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition”, Thin Solid Films, 394, 2001, pp.1-15.
14. Hugh O. Pierson: Handbook of

- Refractory Carbides and Nitrides”, Noyes Publications, New Jersey, 1996, pp.156-208.
15. S.J. Suresha, R. Bhide, V. Jayaram, S.K. Biswas, “Processing, microstructure and hardness of TiN/(Ti,Al)N multilayer coatings”, Material Science and Engineering, A429, 2006, pp.252-260,India.
  16. M.V. Stappen, L.M. Stals, M. Kerkhefs and C. Quqehaeyagens, Surf. Coatings Technol, pp.74-75, 1995, 629-633.
  17. K.C. Lu, “Effects of Electroless Nickel Interlayer on surface properties of TiAlCrN Arc-coated ADI”, T.T.U. University thesis for doctor science, 2005, pp.91.
  18. P. Wallen and S.Hogmark, Wear 130, 1998, pp.123-135.
  19. W.J. Chou, G.P. Yu, J.H. Huang, “Effect of heat treatment on the structure and properties of ion-plated TiN films”, Surface and Coating Technology 168, 2003, pp.43-50.
  20. J.H. Huang, K.J. Yu, P. Sit, G.P. Yu, “Heat treatment of nanocrystalline TiN films deposited by unbalanced magnetron sputtering”, Surface & Coatings Technology 200, 2006, pp.4291-4299.