



Journal of Materials and Engineering Structures

Research Paper

Etude comparative entre l'effet du carbone « C » et l'effet de l'azote « N » sur la dureté et la résistance à la corrosion de titane « Ti »

Comparative study between the effect of carbon "C" and the effect of nitrogen "N" on the hardness and corrosion resistance of pure titanium "Ti"

Sofiane Sedira ^{a,*}, Dallel Arabet ^b

^a Ceramic Laboratory, Mentouri Brother's University, Constantine 1, Algeria

^b Laboratoire de Mycologie de Biotechnologie et des activités microbiennes, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université des Frères Mentouri Constantine 1, Algeria & Institut de Microbiologie de la Méditerranée (IMM), Laboratoire de Bioénergétique et Ingénierie des Protéines (BIP), UMR 7281, Aix-Marseille Université, 13402 Marseille, France.

ARTICLE INFO

Historique de l'article :

Recu : 4 mai 2020

Révisé : 14 août 2020

Accepté : 19 août 2020

Mots clés:

TiC

TiN

La résistance à la corrosion

La microdureté Vickers

Keywords :

TiN

TiC

Corrosion resistance

Vickers microhardness

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du carbone et de l'azote sur la dureté et les propriétés électrochimiques de titane Ti6Al4V. Des couches minces de nitrure de titane (TiN) et de carbure de titane (TiC) ont été déposés par pulvérisation cathodique radio fréquence (RF) afin d'investiguer leurs résistances à la corrosion par rapport au titane pure. Des couches un peu plus épaisses ont été déposés par la même méthode et dans les mêmes conditions sont destinées aux tests de la microdureté Vickers. Nos échantillons ont été caractérisés par les techniques DRX, Raman et FTIR. Les tests anti corrosion dans la solution biologique simulée montrent que le TiN est le dépôt le plus résistant à la corrosion avec un courant de corrosion $I_{corr, TiN} = 0.184 \mu A/cm^2$, tandis que les essais de la dureté révèlent que le TiC est le plus dur avec une dureté $HV = 426 \text{ kgf.mm}^{-2}$.

ABSTRACT

In this work, we investigated the effect of carbon and nitrogen on the hardness and electrochemical properties of titanium Ti6Al4V. Thin films of titanium nitride (TiN) and titanium carbide (TiC) were deposited by radio frequency (RF) sputtering to investigate their corrosion resistance compared to pure titanium. Slightly thicker layers were deposited by the same method and under the same conditions are intended for the Vickers microhardness tests. Our samples were characterized by DRX, Raman and FTIR techniques. Anti-corrosion tests in the simulated biological fluid show that TiN is the most corrosion resistant deposit with a corrosion current density $I_{corr, TiN} = 0.184 \mu A/cm^2$, while hardness tests reveal that TiC is the most hard with a hardness $HV = 426 \text{ kgf.mm}^{-2}$.

* Corresponding author. Tel.: +000 00000000.

E-mail address: author@institute.xxx

1 Introduction

Les matériaux métalliques peuvent être divisés en deux grandes classes, soit les métaux purs et les alliages. Le fait de mélanger les métaux pour produire des alliages permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques ou chimiques. La table 1 donne une vue globale, mais non exhaustive, des matériaux métalliques utilisés dans de divers domaines associée à leurs applications biomédicales et industrielles. Mais pourquoi un matériau destiné, par exemple, à la fabrication de moteurs d'avions, se retrouve-t-il entre les mains d'un chirurgien ? [1]. Ces interrogations sont à la base de la recherche visant à mettre au point de nouveaux matériaux métalliques.

Table 1 - Quelques matériaux métalliques et leurs applications biomédicales et industrielles.

Matériau	Applications médicales	Applications industrielles	Éléments
Titane et alliage de titane	Prothèses de la hanche	Aérospatiales	Titane, vanadium, aluminium
	Vis		
	Implants dentaires		
Nitinol	Stents	Montures de lunettes	Titane, nickel
	Filtres à veine cave		
	Odontologie		
Alliages de cobalt-chrome	Odontologie	Turbines aérospatiales	Cobalt, chrome, molybdène, fer, nickel
	Prothèses de la hanche		
	Valves cardiaques		
Aciers inoxydables	Stents	Tuyauteries	Fer, chrome, nickel
	Vis et plaques de fixation	Electroménager	
	Pompes, valves		

D'utilisation plus récente, les alliages de titane possèdent une dureté et une résistance à la corrosion exceptionnelle. Leur légèreté ($4,3 \text{ g/cm}^3$ pour le titane, comparativement à $7,9 \text{ g/cm}^3$ pour l'acier) et leur grande résistance mécanique sont également des atouts majeurs. Leur utilisation est de plus en plus importante et ce, malgré leur coût élevé [2-4]. Certains alliages spéciaux de titane, appelés nitinol (titane + 55 % de nickel), possèdent une propriété particulière, appelée « mémoire de forme » [5, 6]. Par un changement de température, qui entraîne une modification de la structure cristalline du matériau, le nitinol peut changer de forme. Cette caractéristique permet, par exemple, de le déformer pour l'introduire dans un cathéter et de le voir reprendre sa forme, une fois mis en place (grâce au réchauffement du dispositif). Cependant, la résistance à l'abrasion des alliages de titane est limitée. Il est toutefois possible de traiter leur surface pour en augmenter la dureté. En matière de protection des matériaux, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes tels que : frottements, chocs, érosion, corrosion, abrasion...etc. Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est donc, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs, réfractaires et plus résistants à la corrosion.

Le carbure et le nitrure de titane cristallisent dans le système cubique à faces centrées (CFC), de type NaCl. Son groupe spatial est le Fm3m (225) avec un paramètre de maille (a) très proche ($a_{\text{TiC}} = 0.4328 \text{ nm}$ et $a_{\text{TiN}} = 0.4241 \text{ nm}$). Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone ou d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques (figure 1).

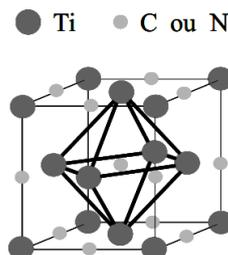


Fig. 1 - Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC ou le TiN.

Le carbure de titane, TiC est bien connu comme matériau réfractaire possédant un faible nombre atomique, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure et un faible coefficient de friction, cependant il présente une faible résistance à la fissuration.

Compte tenu de ses propriétés, il a été utilisé comme revêtement ultra dur pour la protection des outils de coupe, pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (par exemple parois primaires, limiteurs du plasma) [7] et comme barrière de diffusion. Les applications les plus courantes sont énumérées ci-dessous :

- Barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co) [8], barrière thermique [9],
- Revêtement pour les outils de coupe et pour les moules (outils de préforme) [10],
- Revêtement pour des applications dans les réacteurs nucléaires (parois du réacteur,
- Dispositifs confinant le plasma, etc.) [11],
- Revêtement pour les outils de moulage dans la fabrication des plastiques [9].
- Le nitrure de titane est aussi un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et des bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives. Grâce à sa bonne stabilité chimique et thermique, il est utilisé comme barrière de diffusion. Un résumé des applications est donné à la page suivante :
- Barrière de diffusion pour les fibres de tungstène, il a été utilisé à l'interphase entre le tungstène et une matrice composite à base de Ni [12], et comme barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co), pour éviter la décarburation, barrière de diffusion pour les dispositifs semi-conducteurs dans les systèmes Si/TiN/(Al, Ti, Pt) et Ag/TiN/Si [13], pour éviter l'interdiffusion de Si et Al qui provoque un endommagement du dispositif [14],
- Revêtement pour les outils de coupe et pour les outils de préforme [15],

2 Expérimentale

L'organe principal, le réacteur, est constitué d'une enceinte cylindrique en verre, fermé à chaque extrémité par un disque en aluminium robuste et indéformable pour éviter l'écrasement dû à la pression atmosphérique extérieure (figure 2).

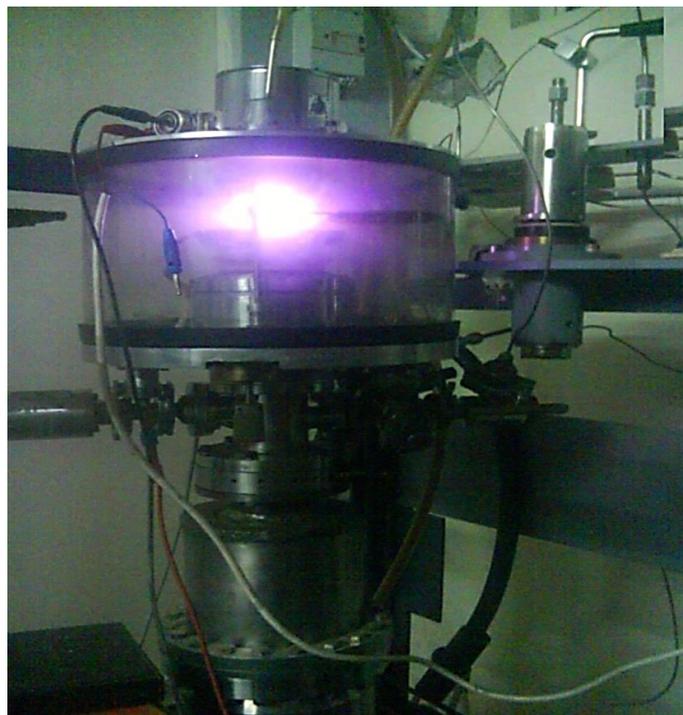


Fig. 2 - Photo de l'enceinte de pulvérisation utilisée.

Sa capacité volumique est de 20 L, capacité offrant la possibilité de disposer cible 5 cm de diamètre, deux magnétrons, un cache et un porte substrat. L'enceinte est reliée à un système de pompage afin d'établir le vide au sein du réacteur. Ils se composent d'une pompe primaire pour l'obtention du vide primaire (10^{-2} mbar) associés à une pompe turbo moléculaire offrant un pompage de $0,45 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les pressions dans l'enceinte sont mesurées à l'aide de deux jauges. Ces groupes à vide permettent d'obtenir, en condition normale d'utilisation, des vides limites de 10^{-5} mbar sur 4 heures de pompage.

Plusieurs arrivées de gaz permettent d'introduire principalement de l'argon (Ar), l'azote (N_2) et le méthane (CH_4) dans l'enceinte. Dans notre pulvérisateur le porte-substrat maintient les échantillons en regard et à une distance de 6 cm de la cible. Cette distance substrat-cible est fixe.

Le choix de la nature du substrat est dicté par les caractérisations menées sur les échantillons :

- Lames de microscope stériles en verre de dimensions $76 \times 26 \text{ mm}^2$. Ces échantillons sont employés pour la caractérisation par les techniques DRX et Raman.
- Substrats métalliques en titane Ti6Al4V (pureté 99.96 %) pour mener les études électrochimiques et la résistance à la corrosion des dépôts. Il est nécessaire de réaliser un polissage mécanique au papier SiC, puis à la pâte diamantée, afin d'obtenir une surface polie spéculaire. Avant l'introduction dans le réacteur, il faut réaliser un dégraissage à l'alcool puis à l'eau savonneuse pour enlever tous les éléments contaminants de la surface qui pourraient altérer la qualité et l'adhérence des films.
- Substrats en silicium intrinsèque et monocristallin pour effectuer les mesures par spectroscopie FTIR en mode transmission. Ce composé est transparent aux rayonnements infrarouges et permet d'obtenir des spectres justes. Ces substrats subissent les mêmes traitements de polissages et de nettoyage que les substrats métalliques avant leur introduction dans la machine de pulvérisation.
- Des couches épaisses de TiC et TiN sur le Ti pur pour effectuer les tests de la microdureté Vickers. Pour pouvoir obtenir ce genre de couches on prolonge juste la durée de la déposition.

Par le contrôle du débit de l'azote (N_2), le méthane (CH_4) et l'argon (Ar), la couche mince du type nitrure de titane (TiN) et carbure de titane (TiC) ont été déposés sur des substrats de titane pur, le silicium intrinsèque monocristallin et sur le verre unique par pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence (RF) (RF Source 13,56 MHz, puissance : 150 W) à la température ambiante. La chambre de dépôt est équipée par une cible circulaire de titane Ti6Al4V (99,96% de pureté et 5 cm de diamètre). Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible et assurer l'homogénéité des revêtements déposés, celle-ci est équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permanents de polarité inverse situés en-dessous et au-dessus de la cible (à 0.5 cm au-dessus de la cible et 0.5 cm au-dessous du substrat, distance (substrat-cible = 5 cm). Avant le dépôt, le réacteur est évacué de l'air jusqu'à ce que la pression atteinte 10^{-5} mbar à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Pour retirer toutes couches d'oxyde de la surface de la cible avant le dépôt, celle-ci est pré-pulvérisé par plasma d'argon pendant 10 min (the etching). La pression totale du gaz est maintenue constante à 10^{-2} mbar pendant le dépôt. Les conditions de pulvérisation pour les deux revêtements sont données dans la table 2.

Table 2 - Les Conditions expérimentales pour chaque film.

Paramètres de déposition	type de dépôt	
	TiC	TiN
Pression partielle Ar + 10% CH_4 (%)	100	00
Pression partielle Ar (%)	00	75
Pression partielle N_2 (%)	00	25
Distance cible-substrat (cm)	04	04
Puissance de déposition (W)	200	200
Pression de base (mbar)	10^{-5}	10^{-5}
Pression de travail (mbar)	10^{-2}	10^{-2}
Temps d'Etching (min)	10	10
Temps de déposition (min)	15	15

3 Résultats et discussions

La figure 3.a, montre les diffractogrammes des dépôts de TiN et TiC pris dans la gamme spectrale $2\theta = 30-90^\circ$. Le spectre de diffraction de TiN montre la présence de deux pics à $2\theta = 36.66^\circ, 77.81^\circ$ qui correspondent aux réflexions (111), (222), respectivement. Une orientation préférentielle est observée selon $\langle 111 \rangle$. L'analyse de la structure cristalline a montré la présence de la structure cubique à faces centrées (cfc) de TiN, (JCPDS 38-1420) avec un paramètre de maille très proche du paramètre théorique. La phase cristalline obtenue n'est pas TiN stœchiométrique. Ces résultats ont été confirmés avec les analyses chimiques obtenues par spectroscopie Raman. Toujours sur la figure 3.a, La présence des pics à $2\theta = 35.97^\circ, 41.78^\circ, 60.49^\circ, 72.61^\circ, 76.28^\circ$ sur le spectre de diffraction de TiC (en rouge), sont correspondants aux réflexions (111), (200), (220), (311) et (222) de la phase CFC du carbure de titane (JCPDS 32-1383).

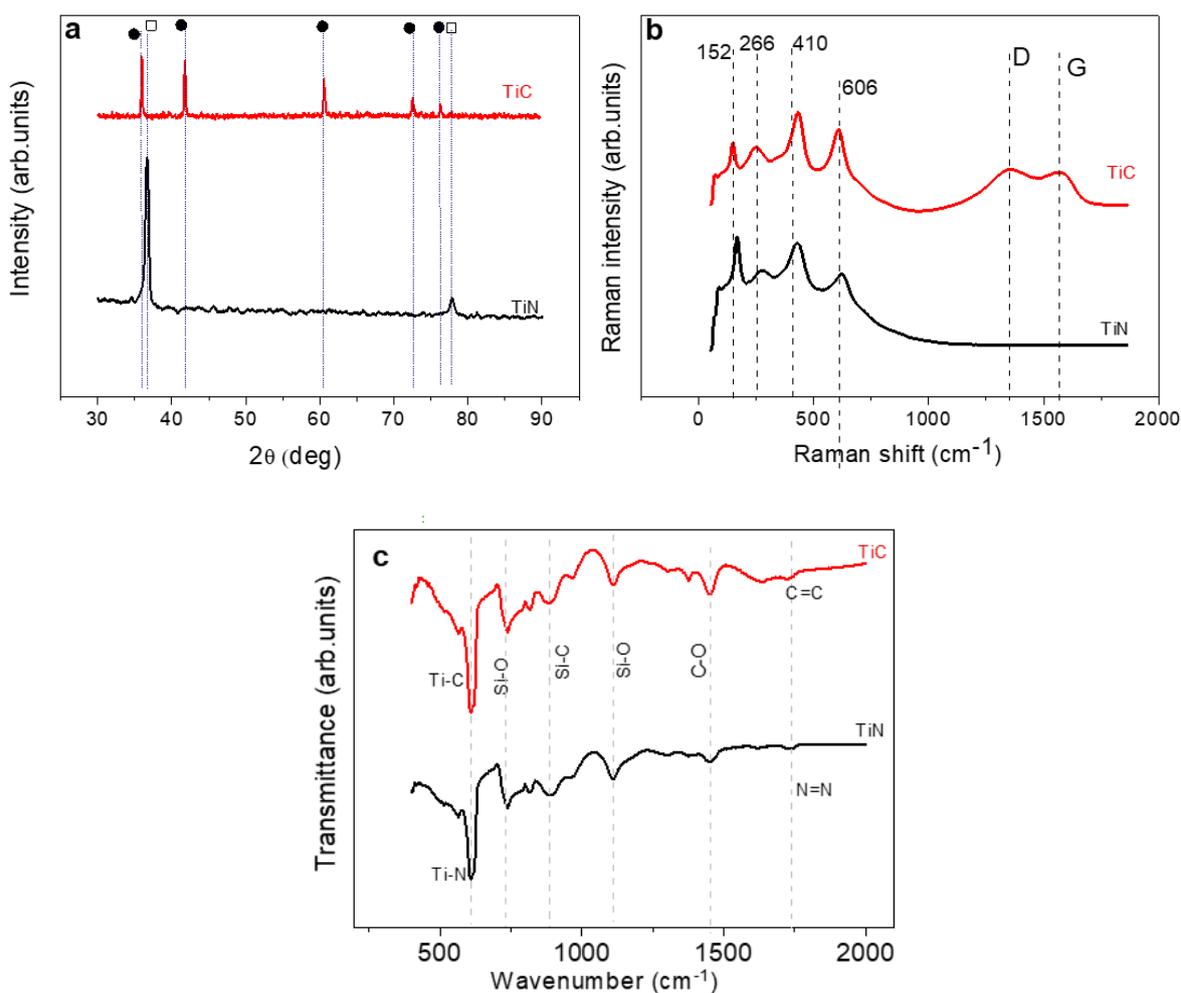


Fig. 3 - (a) Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces TiN, TiC, (b) Spectres Raman (c) spectres FTIR.

La figure 3.b présente les spectres Raman de deux dépôts. Ces spectres Raman ont été obtenus avec un dispositif micro-Raman en configuration de rétrodiffusion. L'appareil utilisé est un Senterra R200L. Pour les 2 dépôts, les spectres présentent des pics situés aux alentours de 152, 266, 410, 606 cm^{-1} dans la gamme spectrale 0-800 cm^{-1} . Il a été mis en évidence que le pic à 152 cm^{-1} est principalement due aux vibrations des ions lourds de titane dans la gamme acoustique [16, 17], tandis que les pics à 266, 410, 606 cm^{-1} sont caractéristiques des phases carbure, nitrure et carbonitride de titane [18]. La gamme spectrale 1300-1650 cm^{-1} révèle deux faibles bandes situées à environ 1350 et 1600 cm^{-1} qui peuvent être dues à la présence de carbone amorphe ou le graphite [18]. Ces deux bandes sont apparues seulement dans le spectre de TiC.

Les spectres de transmission infrarouge des deux films minces déposés sur des substrats de silicium monocristallin intrinsèque (transparent aux radiations infrarouges) sont présentés dans la figure 3.c. Le pic dont le nombre d'onde est égal à

600 cm^{-1} qui correspond à la vibration TiC ou TiN est présent sur les deux spectres [19]. La table 3 récapitule toutes les bandes observées sur les deux spectres et leurs attributions à différentes espèces constituant nos dépôts.

La présence des bandes Si-O et Si-C peut être due à la couche d'interface entre le film et le substrat (Si dans ce cas). L'oxygène et le carbone peuvent provenir de l'oxydation du silicium et le gaz réactif CH₄. La bande à 1630 cm^{-1} peut être attribuée aux doubles liaisons C=C, N=N et C=N [20]. Dans ce cas, nous pouvons dire que ça sera une double liaisons C=C pour le spectre de TiC, à cause d'absence de l'azote lors de dépôt de ce film, tandis que pour le spetre de TiN ça sera une double liaisons N=N.

Table 3 - Positions des bandes IR en cm^{-1} des principaux groupements rencontrés dans les 2 dépôts.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Bandes
740	Si-O symmetric stretching [21-23]
884	Si-C symmetric stretching [21-23]
1110	Si-O asymmetric stretching [24]
1445	C-O stretch [25]
1630	C=C, N=N double bonds [20]

En général, l'essai de polarisation est une méthode standard pour évaluer la résistance à la corrosion des matériaux dans certains environnements [26]. Les courbes de Tafel (test anti corrosion) des revêtements TiN, TiC et le titane pur immergé dans une solution SBF (simulated biologic fluid) sont montrés dans la figure 4.a. Cette solution (composition chimique donnée dans la table 4) possède presque les mêmes caractéristiques physicochimiques d'un milieu tissulaire (composition chimique, pH = 7,4).

L'appareil de la voltamétrie cyclique (PGP 201 potentiostat /galvanostat) équipé d'une cellule thermostatée contenant trois électrodes (électrode de référence Ag/AgCl, contre électrode et une électrode de travail) a été utilisé. Des échantillons de 1 cm^2 ont été utilisés comme électrodes de travail (titane pur revêtu d'une couche mince de nos deux dépôts). Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été tracées dans la gamme -2000-1500 mV à une vitesse de balayage de 20 mV/min .

Table 4 - Composition de la solution SBF pour un litre de l'eau distillée et 1 ml de l'HCl.

Composants	Concentration (g)
NaCl	7.996
NaHCO ₃	0.350
KCl	0.224
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228
MgCl ₂ ·H ₂ O	0.305
CaCl ₂	0.278
Na ₂ SO ₄	0.071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.057

Les courbes de polarisation de Tafel ont été utilisées pour calculer la densité de courant de corrosion ($\mu A/cm^2$). D'après la figure 4.a, les valeurs mesurées de la densité de courant de corrosion pour les 3 dépôts sont résumés dans la table 5 :

Table 5 - potentiel, courant et le taux de corrosion par an des TiN, TiC et Ti film minces.

Dépôts	E _{corr} (V)	I _{corr} ($\mu A/cm^2$)	Taux de Corrosion (mm/an)
TiC	-0,48	0.273	8,6 x 10 ⁻³
TiN	-0,36	0,184	4,8 x 10 ⁻³
Ti	-0,13	0.421	28,1 x 10 ⁻³

Il est évident que le dépôt qui possède le courant de corrosion (I_{Corr}) le plus faible possède la bonne résistance à la corrosion et le faible taux de corrosion. D’après nos résultats, le TiN est le revêtement le plus résistant à la corrosion par rapport au TiC et au titane pur.

Les résultats de la spectroscopie d’impédance électrochimique (SIE) sont présentés dans la figure 4.b. Le processus de transfert de charge à l’interface entre l’électrocatalyseur et l’électrolyte est représenté par un demi-cercle dans le diagramme de Nyquist. Comme le montre cette figure, les tracés de Nyquist ont été modélisés en utilisant un circuit équivalent à celui de Randles. Le diamètre du demi-cercle reflète la résistance de transfert de charge. Il se compose d’une résistance de transfert de charge (RCT) et d’un condensateur (CCT) en parallèle, tous connectés en série à une résistance d’électrolyte (RS). Le diamètre du demi-cercle reflète la résistance de transfert de charge.

Un diamètre plus grand indique une augmentation de la résistance de transfert de charge et donc une séparation de charge photogénérée plus efficace, ce qui correspond à un faible courant de corrosion. Comme on peut le voir, le demi-cercle de l’électrode TiN est apparu beaucoup plus grand. Ce résultat confirme ce qui a été déduit récemment dans l’étude des courbes de polarisation potentiodynamique. Les valeurs de la résistance en série du système électrochimique sont résumées dans la table 6 :

Table 6 - Les valeurs des résistances en série du système électrochimique.

	Ti	TiC	TiN
$R_S (\Omega.cm^2)$	100	100	100
$R_{CT} (\Omega.cm^2)$	$43,1 \times 10^3$	$52,2 \times 10^3$	$65,6 \times 10^3$
$C_{CT} (\mu F.cm^2)$	119,32	101,02	66,56

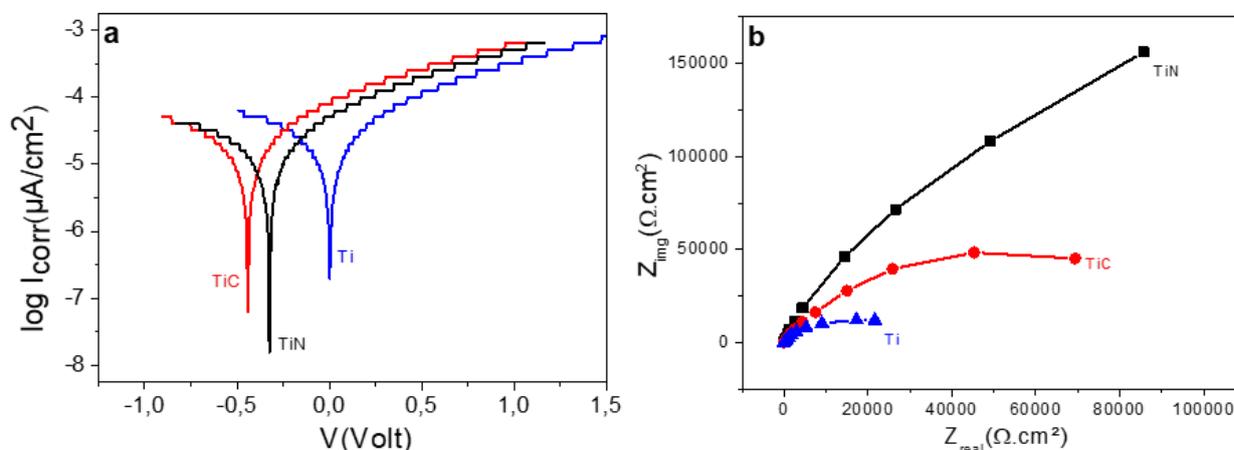


Fig. 4 - (a) Courbe de polarisation potentiodynamique des dépôts dans l'SBF (simulated biologic fluid) à 37°C. (b) Spectres d'impédance dans les basses fréquences.

Un microduromètre Wilson Tukon 1202 a été utilisé pour les essais de microdureté Vickers. Une charge de 10 gf (gf : gramme-force, $1 gf = 9,806 65 \times 10^{-3} N$) a été choisie pour faire ces essais. La charge a été choisie de sorte à ce qu'elle soit faible pour rester à l'échelle de l'épaisseur des couches épaisses de nos échantillons des grains. La figure 5 montre la morphologie des empreintes réalisée par microdureté Vickers.

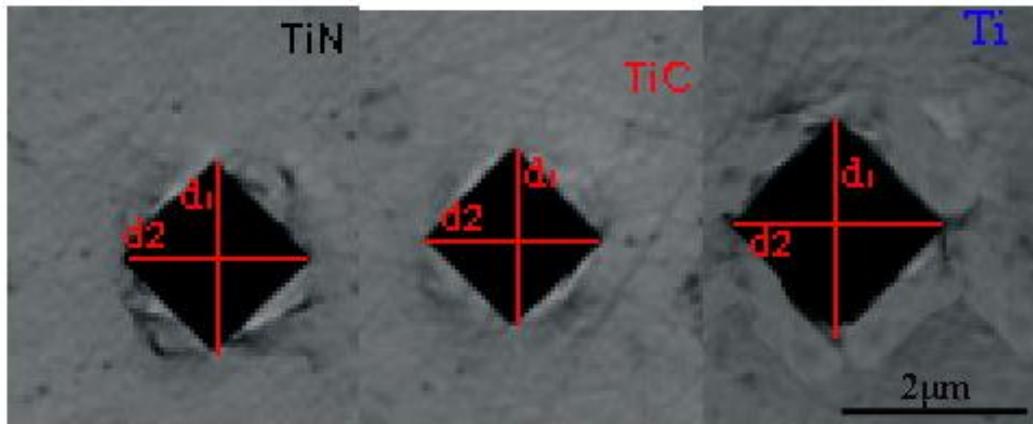
La relation utilisée pour le calcul de la dureté est :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g \cdot d^2} \quad \text{avec} \quad d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Les résultats sont fournis dans la table 7. D’après ces résultats, on note que la dureté varie peu entre les trois matériaux. La dureté du TiC est légèrement plus forte que celle des deux autres. Donc on peut conclure que le carbone améliore mieux la dureté du titane par rapport à l’azote.

Table 7 - Les valeurs de la microdureté Vickers de Ti, TiC et TiN.

	Ti	TiN	TiC
<i>HV (kgf.mm⁻²)</i>	375	414	426

**Fig. 5 - Morphologie d'empreinte réalisée par microdureté Vickers.**

4 Conclusion

Le titane et ses alliages sont intensivement utilisés dans le domaine industriel, biomédical et environnemental en raison de leur bonne résistance à la corrosion, leurs stabilités chimiques et leurs excellentes propriétés mécaniques et modules d'élasticités. Dans notre travail, les films minces de type TiN et TiC déposés par pulvérisation cathodique magnétron RF en introduisant l'azote (N_2) et le méthane (CH_4), respectivement, en tant que gazes réactifs, ont bien amélioré les propriétés électrochimiques et la dureté de titane pur. Le TiN et le TiC sont caractérisés par les techniques DRX, Raman et FTIR. Les résultats montrent que le TiN est le dépôt le plus résistant à la corrosion (I_{Corr} (TiN) = $0,184 \mu A/cm^2$) tandis que le Ti pure est le moins résistant (I_{Corr} (Ti) = $0.421 \mu A/cm^2$). Le microduremètre Vickers montre que l'addition du carbone au Ti a bien durcit ce métal (HV (TiC) = 426 kgf.mm^{-2}) par rapport à l'influence de l'addition de l'azote (HV (TiN) = 414 kgf.mm^{-2}).

REFERENCES

- [1]- B. Grosogeat, J. Brugirard, Les essais de corrosion des biomatériaux: leurs usages, leurs limites, leurs fondements. Mater. Tech. 89(5-6) (2001) 15-28. doi:10.1051/mattech/200189050015.
- [2]- M. Textor, C. Sittig, V. Frauchiger, S. Tosatti, D.M. Brunette, Properties and biological significance of natural oxide films on titanium and its alloys. In: Titanium in Medicine. Engineering Materials, Springer, 2001, 171-230. doi:10.1007/978-3-642-56486-4_7.
- [3]- T. Eliades, Passive film growth on titanium alloys: Physicochemical and biologic considerations. Int. J. Oral Maxillofac. Implants 12(5) (1997) 621-627.
- [4]- C. Pighini. Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. Thèse. Université de Bourgogne, 2006.
- [5]- A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, Electrochemical behaviour of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications. Surf. Coat. Technol. 201(14) (2007) 6484-6488. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.12.023.
- [6]- C. Kuphasuk, Y. Oshida, C.J. Andres, S.T. Hovijitra, M.T. Barco, D.T. Brown, Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys. J. Prosthet. Dent. 85(2) (2001) 195-202. doi:10.1067/mpr.2001.113029.
- [7]- A.K. Dua, R.P. Agarwala, Coatings for reducing plasma contamination and power loss in fusion reactor, in Surface Coatings for Advanced Materials, R.P. Agarwala, Editor, 1997, 225-238. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.246.225.
- [8]- S. Chatterjee, S. Chandrashekar, Deposition methods, properties and metal cutting applications of ceramic films, in Advanced Ceramic Tools for Machining Application - Ii, I.M. Low, X.S. Li, Editors, 1996, 67-104. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.114.67.

- [9]- H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps. William Andrew, 1996.
- [10]- R. Porat, Y. Cassuto, A comparison between CVD and PVD coated cemented carbide cutting tools. *Le Journal de Physique Colloques*, 50(C5) (1989) C5-803-C5-810. doi:10.1051/jphyscol:1989597.
- [11]- I. Yoshizawa, M. Fukutomi, K. Kamada, Residual-stress in coated low-z films of tic and tin .3. PVD coated films. *J. Nucl. Mater.* 123(1-3) (1984) 1320-1324. doi:10.1016/0022-3115(84)90262-9.
- [12]- R. Ahlroth, Effect of TiC and TiN diffusion barriers on tensile and fatigue properties of W fibre-reinforced Ni composites. *High Temp. Technol.* 2(1) (1984) 43-47. doi:10.1080/02619180.1984.11753240.
- [13]- S.Y. Zhang, W.G. Zhu, Tin coating of tool steels - a review. *J. Mater. Process. Technol.* 39(1-2) (1993) 165-177. doi:10.1016/0924-0136(93)90016-y.
- [14]- M.J. Hampden-Smith, T.T. Kodas, The chemistry of metal CVD. VCH, 1994.
- [15]- J. Kohscheen, H.R. Stock, P. Mayr, Substoichiometric titanium nitride coatings as machinable surfaces in ultraprecision cutting. *Surf. Coat. Technol.* 120 (1999) 740-745. doi:10.1016/s0257-8972(99)00368-0.
- [16]- C.P. Constable, J. Yarwood, W.D. Munz, Raman microscopic studies of PVD hard coatings. *Surf. Coat. Technol.* 116 (1999) 155-159. doi:10.1016/s0257-8972(99)00072-9.
- [17]- B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surf. Coat. Technol.* 205(21-22) (2011) 5014-5020. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.05.004.
- [18]- D.T. Dam, K.-D. Nam, H. Song, X. Wang, J.-M. Lee, Partially oxidized titanium carbonitride as a non-noble catalyst for oxygen reduction reactions. *Int. J. Hydrogen Energy* 37(20) (2012) 15135-15139. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.129.
- [19]- N.I. Fainer, A.N. Golubenko, Y.M. Romyantsev, V.G. Kesler, E.A. Maksimovskii, F.A. Kuznetsov, Preparation of nanocrystalline titanium carbonitride coatings using Ti(N(Et)(2))(4). *Glass Phys. Chem.* 37(3) (2011) 322-329. doi:10.1134/s1087659611030023.
- [20]- J.A. Avila, H.E. Jaramillo, N.A. de Sanchez, H. Sanchez Sthepa, Synthesis and characterization of aluminum titanium carbonitride TiAlCN via mechanical alloying. *J. Sci. Ind. Res.* 69(10) (2010) 773-776.
- [21]- G. He, Q. Fang, J.X. Zhang, L.Q. Zhu, M. Liu, L.D. Zhang, Structural, interfacial and optical characterization of ultrathin zirconia film grown by in situ thermal oxidation of sputtered metallic Zr films. *Nanotechnology* 16(9) (2005) 1641-1647. doi:10.1088/0957-4484/16/9/040.
- [22]- A.C. Fernandes, P. Carvalho, F. Vaz, S. Lanceros-Mendez, A.V. Machado, N.M.G. Parreira, J.F. Pierson, N. Martin, Property change in multifunctional TiCxOy thin films: Effect of the O/Ti ratio. *Thin Solid Films* 515(3) (2006) 866-871. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.047.
- [23]- T. Oh, C.K. Choi, Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO2 Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Korean Phys. Soc.* 56(4) (2010) 1150-1155. doi:10.3938/jkps.56.1150.
- [24]- S. Permpoon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthome, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, Natural and persistent superhydrophilicity of SiO2/TiO2 and TiO2/SiO2 bi-layer films. *Thin Solid Films* 516(6) (2008) 957-966. doi:10.1016/j.tsf.2007.06.005.
- [25]- J. Garcia, T. Lopez, M. Alvarez, D.H. Aguilar, P. Quintana, Spectroscopic, structural and textural properties of CaO and CaO-SiO2 materials synthesized by sol-gel with different acid catalysts. *J. Non-Cryst. Solids* 354(2-9) (2008) 729-732. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.074.
- [26]- C.L. Liu, G.Q. Lin, D.Z. Yang, M. Qi, In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316L stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 200(12-13) (2006) 4011-4016. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.12.015.