

**EFFECTO DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO DE NITRÓGENO
SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS Y TRIBOLOGICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO DEPOSITADAS SOBRE ACEROS M2**

A.Urrutia^{1,2*}, C. Rincón^{1,2}, G. Bolaños^{1,2}, N. de Sánchez^{2,3}, F. Correa³

- ✓ Este artículo forma parte del “Volumen Suplemento” **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso “*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las “Instrucciones para Autores” establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

EFFECTO DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO DE NITRÓGENO SOBRE LAS PROPIEDADES MECANICAS Y TRIBOLOGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NITRURO DE VANADIO DEPOSITADAS SOBRE ACEROS M2

A. Urrutia^{1, 2*}, C. Rincón^{1, 2}, G. Bolaños^{1, 2}, N. de Sánchez^{2, 3}, F. Correa³.

1: Departamento de Física, Laboratorio de Bajas Temperaturas, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.

2: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM. Cali, Colombia.

3: Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Colombia.

* E-mail: jurrutia@unicauca.edu.co

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

Se crecieron películas delgadas de nitruro de vanadio VN sobre sustratos de silicio (100) y aceros M2 usando magnetron sputtering reactivo R.F. y un blanco de vanadio de 2 pulgadas de diámetro (pureza 99.99%). La temperatura del sustrato de 723 K y la potencia del plasma de 55 W se aplicó a todos los depósitos. El flujo de nitrógeno se varió en el intervalo de 0 a 5 sccm. Análisis por difracción de rayos X, revelaron las dos fases estables del sistema V-N, la cúbica fcc. δ -VN y la hexagonal hcp. β -V₂N. Las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas, se vieron ampliamente influenciadas por la variación del flujo de nitrógeno. Medidas de microdureza Vickers y el modelo de Jonsson y Hogmark, mostraron que las películas poseen durezas entre los 9.95 y 26.70 GPa. La prueba de adhesión dinámica de rayado (Scratch test) reportó cargas críticas de adhesión (Lc) entre 19 y 49 N. El coeficiente de fricción dinámico (μ) y de desgaste (K) de los recubrimientos se calcularon utilizando la técnica Pin on disk, mediante este ensayo se encontraron valores de μ entre 0.973 y 0.492. El coeficiente de desgaste correlacionó de manera directa con el aumento de μ .

Palabras claves: Nitruro de vanadio, pulverización reactiva, microdureza Vickers, coeficiente de desgaste.

Abstract

Vanadium Nitride VN thin films were grown by Magnetron Sputtering RF on Si (100) and M2 steel substrates. Thin films were deposited using a metallic vanadium target with a 2 inches diameter and 99.99% of purity. Substrate temperature during growth was 723 K and a plasma power of 55 W was applied in all deposits. Nitrogen flow was varied from 0 to 5 sccm. X-Ray Diffraction Spectroscopy (DRX) analyses showed two stable phases of V-N System: a cubic fcc δ -VN and a hexagonal hcp β -V₂N. Crystalline structures, mechanical and tribological properties of thin films were widely influenced by the variation of nitrogen flow applied during the deposition process. Vickers microhardness test and Hogmark-Jonsson model showed that films have hardness between 9.95 at 26.70 GPa. The dynamical adhesion scratch test reported critical adhesion charges (Lc) between film and substrate from 19 to 49 N. Dynamical friction coefficient (μ) and wear coefficient of coatings were calculated using a Pin on disk technique, obtaining μ values between 0.973 and 0.492. It was found that wear coefficient was directly correlated to μ , according to those nitrogen flows used on depositions.

Keywords: Vanadium Nitride, magnetron sputtering, Vickers microhardness, wear coefficient

1. INTRODUCCIÓN

En general los nitruros de metales de transición han sido un tema de gran interés científico dado sus excelentes propiedades de dureza, alto punto de fusión, estabilidad química, resistividad metálica, entre otras. De estos compuestos, el nitruro de titanio ha sido el más estudiado, no tanto así el nitruro de vanadio. El diagrama de este último compuesto muestra dos fases estables: la hexagonal

β -V₂N y la cúbica δ -VN, con un alto empaquetamiento cristalino útil para aplicaciones como recubrimiento duro [1,2]. De acuerdo a la literatura previa, las propiedades de las películas delgadas de VN dependen fuertemente tanto de los parámetros como de las técnicas de crecimiento [3]. En este trabajo, se presentan los resultados del estudio sobre películas delgadas de nitruro de vanadio crecidas por pulverización catódica asistida

con campo magnético RF. Nuestro estudio se enfoca en depositar películas cristalinas y estequiométricas variando el flujo de N_2 , verificando la formación de las dos fases: VN y V_2N , observando el efecto sobre las propiedades mecánicas y tribológicas para su posible aplicación como recubrimientos duros.

1. METODOS EXPERIMENTALES

Las películas delgadas de VN se crecieron en un sistema Balzers BAE 250 por el método de pulverización catódica reactiva R.F, a partir de un blanco de vanadio metálico de 2 pulgadas de diámetro con pureza de 99.99 %. El crecimiento se realizó en una atmósfera compuesta por una mezcla de argón y nitrógeno, el flujo de este último varió en un rango de 0 a 5 sccm. Antes del crecimiento de las películas la presión en la cámara fue de 1×10^{-5} mbar. Se estableció una presión de argón constante de 9.0×10^{-3} mbar dentro de la cámara, que cambió a 2.6×10^{-2} mbar, conforme se fue realizando la variación de los flujos. En todos los casos la temperatura del sustrato se mantuvo constante a 723 K durante dos horas, tiempo en el cual se mantuvo encendido el plasma a una potencia de 55 W. Se estableció una distancia entre el blanco y los sustratos de 3cm y para todas las películas se creció una capa inicial de vanadio de aproximadamente 110 nm, para mejorar la adherencia.

Las películas se crecieron sobre sustratos de Si (100) y aceros M2. Estos fueron sometidos a un proceso de limpieza que consistió en una inmersión sobre una solución de ácido clorhídrico al 10% durante 5 min y después en acetona dentro de un equipo de ultrasonido por 15 min. A los sustratos de acero que fueron discos de 2,5 cm de diámetro por 2,5 mm de espesor, se les realizó un tratamiento de pulido al espejo que consistía en pasarlos por lijas de diferentes calibres y en última instancia un pulido con una suspensión en agua, de polvo de alúmina de 0,5 μm de tamaño de grano. También el blanco fue pre-pulverizado en argón puro para limpiar contaminantes y óxidos en su superficie.

La estructura cristalina de las películas delgadas de VN fue identificada por un sistema de Difracción de Rayos X, Siemens D-500 usando la línea K_α del Cu con una $\lambda = 0.154056$ nm y operado a 35 KV y 25 mA. Los picos obtenidos fueron indexados usando los patrones de difracción de rayos X JCPDS [4]. El espesor de las películas se determinó con un perfilómetro Ambios Technology XP2, con una

resolución de 10 Å hasta 100 μm , usando un escalón establecido en las películas. La dureza se midió utilizando una técnica de indentación denominada microdureza Vickers, utilizando un microdurómetro Indentec ZHV; la carga utilizada en el ensayo fue de 100 gf y el tiempo de sostenimiento fue de 20 s. Se realizaron 5 indentaciones sobre cada muestra y sus valores fueron promediados. La dureza compuesta (H_c) y la dureza del sustrato (H_s) fueron calculadas como se describió anteriormente, para determinar la dureza de la película (H_f) usando el modelo de Jonsson y Hogmark [5], el cual se describe en la ecuación (1):

$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2C_2(t/D) - 2C_2^2(t/D)^2} \quad (1)$$

Donde $C_2 = 2 \sin^2 11^\circ$, $D = d / 7$, d es la diagonal de la indentación medida en μm y t es el espesor de la película en μm .

La adhesión de las películas al sustrato fue evaluada por la técnica de adhesión dinámica de rayado o Scratch test. Esta caracterización se realizó con un equipo Microtest MTR2 que cuenta con un indentador tipo Rockwell C de 200 μm de radio; la carga en el ensayo varió de 0 a 60N, con velocidad de aplicación 1N / s, en una distancia de 6mm. El análisis tribológico en el que se calculó el coeficiente de fricción (μ) y desgaste (K), se realizó con un equipo de desgaste tipo Pin on disk. El ensayo se realizó con un sistema Microtest MT10 y como par tribológico una bola de alúmina (Al_2O_3) de 6 mm de diámetro. La prueba se realizó con los siguientes parámetros: Carga de 5 N sobre la bola de Al_2O_3 , distancia de recorrido 2000 m, velocidad lineal de 100 rpm y radio de la huella de 3.5 mm. También se capturaron imágenes con una cámara olympus con aumentos a 5X y 10X adaptada a un microscopio óptico, para analizar las huellas del ensayo tribológico y las dejadas por el indentador; estas últimas se utilizaron para determinar los tipos de falla ocurridos.

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

El contenido de nitrógeno de las películas fue evaluado cualitativamente por su color. A bajas concentraciones de nitrógeno los recubrimientos poseen un color plateado. Entre 0.5 sccm y 2.0 sccm, el color de las películas es dorado claro, color característico del VN estequiométrico. A un flujo de

nitrógeno a 3.0 sccm la película empieza a ser dorada oscura y marrón a 4.0 y 5.0 sccm [6].

La tasa de crecimiento para las películas varío ligeramente con el flujo de N_2 . Al incrementar el flujo de N_2 aparece un ligero incremento en la tasa de crecimiento obteniéndose el valor máximo de $0.49 \mu\text{m/h}$ para un flujo de 2.0 sccm. Cuando el flujo de N_2 aumenta por encima de 2.0 sccm la tasa de crecimiento cae a un valor de $0.42 \mu\text{m/h}$ para luego mantenerse constante hasta un flujo de N_2 de 5.0 sccm. Se dice entonces que a un flujo de 2.0 sccm existe una presión óptima para el experimento, la cual favorece una alta tasa de depósito. Las pequeñas variaciones en las tasas de crecimiento de las películas sugieren también que el flujo de N_2 no afecta apreciablemente la superficie del blanco por procesos de contaminación con nitrógeno, como cabría esperar en muchos casos [7].

Los espectros de XRD de las películas de VN crecidas sobre Si (100), son mostrados en la figuras 1 y 2. Todas las muestras tienen en su estructura una fase δ -VN cúbica de tipo NaCl orientada preferencialmente en la dirección (220). Las otras orientaciones preferenciales asociadas a la fase δ -VN, las cuales cambian de intensidad con la variación del flujo de N_2 son las (101) y (111). Estas también han sido encontradas en muchas películas delgadas de VN, crecidas en las mismas condiciones [7, 8, 9, 10].

Una fase amorfa pronunciada se puede observar para las películas crecidas con bajos flujos 1.0, 2.0, 3.0 sccm de N_2 . Las películas depositadas a 1.0 y 2.0 sccm son las únicas que presentan una mezcla de las fases cúbica δ -VN y la hexagonal β - V_2N con orientaciones cristalográficas (300), (112) y (200) respectivamente, con muy baja intensidad. El pico (111) crece a medida que el flujo de N_2 aumenta logrando un valor máximo para un flujo de 2.0 sccm para luego decrecer al incrementarse el flujo de nitrógeno. Un comportamiento parecido puede observarse para el pico (101) a excepción de la película crecida a 1.5 sccm, cuyo pico no aparece. La orientación cristalográfica preferencial (220) no cambia apreciablemente con el flujo de N_2 . De acuerdo a estos resultados puede decirse que el flujo de N_2 o la presión del plasma afectan las diferentes orientaciones cristalográficas de las películas de VN. Esta variación en las orientaciones cristalográficas como de su intensidad, con seguridad, está asociada a la energía y a la movilidad que los átomos del plasma tienen cuando

alcanzan el sustrato, afectando como se vio anteriormente, las tasas de crecimiento.

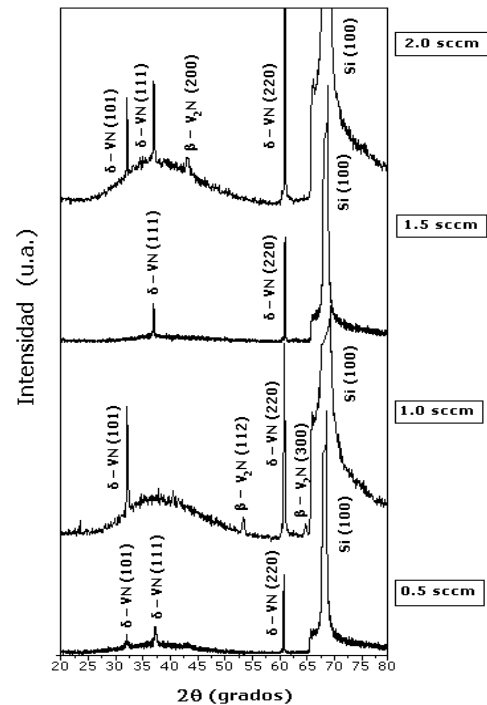


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X para muestras crecidas a flujos de N_2 de: 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 sccm.

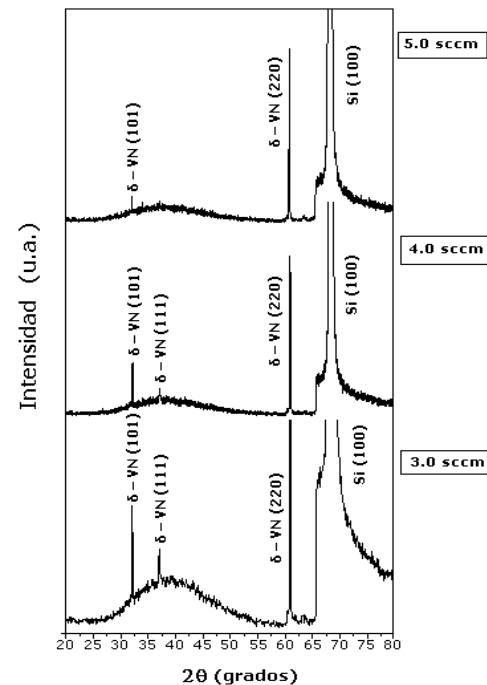


Figura 2. Espectros de difracción de rayos X para muestras crecidas a flujos de N_2 , de: 3.0, 4.0 y 5.0 sccm.

La microdureza varía con el flujo de nitrógeno como se puede observar en la figura 3. El valor máximo de dureza se obtuvo para la película crecida con un flujo de N_2 de 2.0 sccm. Esta alta dureza la asociamos a un mayor empaquetamiento atómico debido a que esta película presenta una orientación máxima en la dirección (111) cuya densidad de empaquetamiento atómico es mayor que la orientación (220).

Es de notar que esta película presenta también la mayor tasa de depósito, como resultado de una mayor movilidad de los átomos en el sustrato. Esta alta dureza se atribuye también al hecho de que en esta película se obtiene una mezcla de las fases cúbica fcc δ -VN y la hcp β - V_2N . Para nuestras películas, bajas durezas están asociadas a una menor intensidad de los picos (111) y (101) y posiblemente a la fase amorfa.

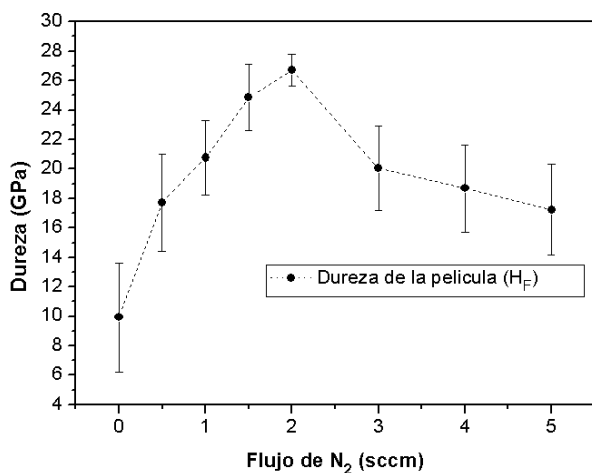


Figura 3. Gráfica de la influencia de la variación del flujo de N_2 en la microdureza de las (H_F) películas delgadas de VN, medida en GPa.

En la figura 4 se muestran los resultados de la adherencia de las películas a los sustratos de acero M2. El valor de L_{cm} representa una primera variación abrupta del coeficiente de fricción en el ensayo, el cual significa un fallo cohesivo o de fractura; y el valor de L_c está asociado a fallas de adherencia. Como se observa, la adherencia de las películas correlaciona bien con la dureza. Un comportamiento similar se obtiene para valores de carga asociados con el fallo cohesivo o de fractura. Los mejores resultados se dan para las muestras fabricadas con flujos de N_2 de 1.5 y 2.0 sccm, las cuales presentan una carga crítica de adhesión de 47

y 49N respectivamente. Los resultados concuerdan con lo reportado en la literatura para recubrimientos de VN depositados con la misma técnica [7].

La inspección por microscopía óptica del rayado reveló en la mayoría de las muestras un agrietamiento transversal interno o *conformal cracking* [11], el cual se produce, debido a que la película trata de acomodarse a la forma del surco de rayado. El agrietamiento es evidente para todas las muestras, excepto para las que se crecieron con flujo de N_2 de 1.5 y 2.0 sccm. En la figura 5 se observan los diferentes surcos producidos por el indentador en la prueba de rayado, en tres etapas diferentes para películas crecidas sobre aceros M2 a flujos de 1.5 sccm y 2.0 sccm.

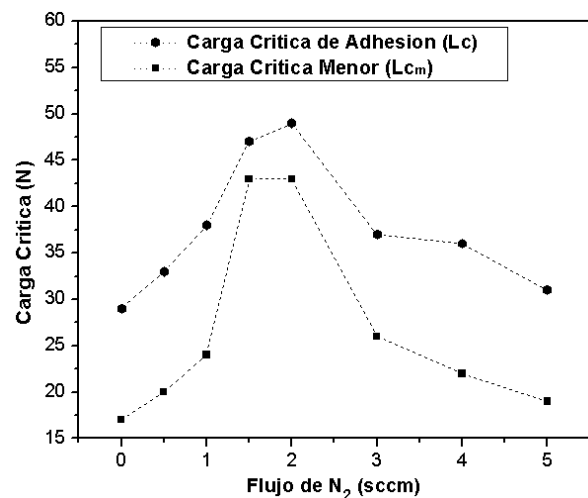
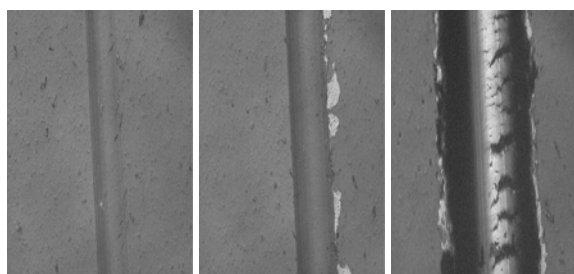


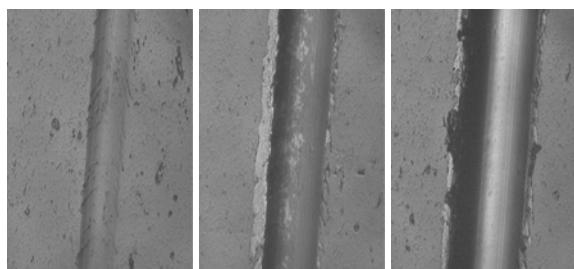
Figura 4. Gráfica de la influencia de la variación del flujo de N_2 sobre la carga crítica de adhesión (L_c) y la Carga Crítica Menor (L_{cm}), de las películas de VN.

En la figura 5 se puede observar también el fallo adhesivo-cohesivo, en la etapa intermedia del ensayo [11]. Este mecanismo está relacionado con la carga crítica menor (L_{cm}) y ocurre como respuesta a los esfuerzos de compresión en la película generados delante del indentador en movimiento, que se hace evidente por el deshojamiento del recubrimiento fuera del surco de desgaste. Finalmente, cuando las cargas son relativamente altas (que en magnitud sobrepasan la carga crítica de los recubrimientos) y el indentador ya ha removido toda la película, se genera la deformación plástica del sustrato, que es bastante evidente por las grietas que se ven al final del surco de rayado.

El ensayo de pin-on-disk muestra que el comportamiento tribológico de las películas es bastante aceptable. Los mejores comportamientos se dan para los recubrimientos crecidos con flujos de N_2 de 0.5 a 2.0 sccm, que reportan valores de coeficientes de fricción dinámico en estado estable entre los 0.49 y 0.55 respectivamente. Estos resultados que se encuentran en la figura 6, concuerdan con lo reportado en la literatura para contactos cerámico-cerámico en las mismas condiciones [12,13], como también para el grupo de compuestos denominados nitruros de metales de transición [4, 14, 15, 16].



(a)



(b)

Figura 5. Imágenes obtenidas por microscopía óptica, del surco producido por el indentador en la prueba de rayado para películas de VN crecidas sobre aceros M2 a diferentes flujos de N_2 : (a) 1.5 sccm; (b) 2.0 sccm.

En la figura 6 también se puede observar el comportamiento de μ en función del flujo de N_2 . Se ve que el coeficiente de rozamiento para la película crecida solo con vanadio (0 sccm), tiene un coeficiente de fricción dinámico cercano a 1.0. Cuando se incrementa el flujo de N_2 hasta 0.5 sccm el coeficiente de rozamiento cae a la mitad y aumenta conforme se aumenta el flujo de N_2 , hasta valores de 0.8.

El ensayo de pin-on-disk permitió también calcular el desgaste de las películas. En la mayoría de los surcos de desgaste se apreciaron rasgos característicos de desgaste por abrasión-adhesión pues se observa una apreciable remoción del recubrimiento al final del ensayo. Como se puede apreciar en las imágenes de la figura 7, las películas de VN depositadas a 1.0 y 2.0 sccm son las que menos resultaron afectadas, ya que presentan un surco angosto y con baja presencia de desgaste por abrasión y por adhesión. Los recubrimientos con desgaste mas severo son los que se depositaron a flujos de 0, 4.0 y 5.0 sccm, en los que el recubrimiento fue desgastado en su mayoría y se puede observar rasgos del sustrato sobre el que fueron depositados.

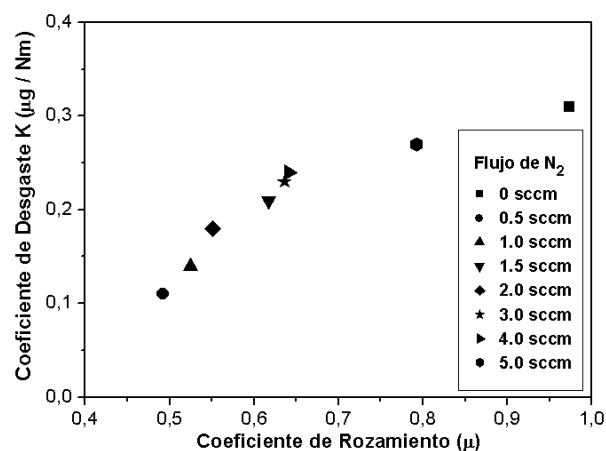
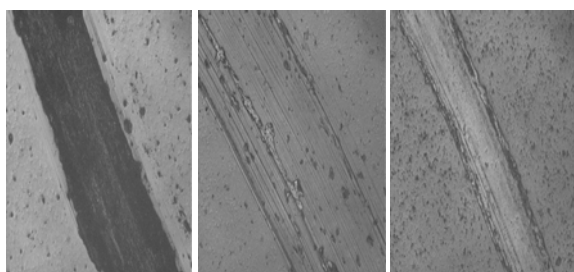


Figura 6. Grafica del Coeficiente de Desgaste (K) vs. Coeficiente de Rozamiento (μ), para películas delgadas de VN crecidas sobre sustratos de acero M2.

Este desgaste severo probablemente fue causado por partículas removidas de la misma película, que debido a su alta dureza generaron abrasión sobre la superficie. La película depositada a 3.0 sccm presentó un desgaste de termino medio y se pudo observar en ella vestigios del recubrimiento.

El coeficiente de desgaste se calculó utilizando la ecuación de Archard que relaciona la cantidad de material removido con los parámetros utilizados en el ensayo tribológico [17]. El coeficiente de desgaste (K) tuvo un comportamiento similar al del coeficiente de fricción (μ), que aumentó con el incremento del flujo de N_2 . De esta manera encontramos que a flujos de N_2 entre 0.5 y 2.0 sccm, los recubrimientos exhiben su mejor

comportamiento en cuanto a desgaste y fricción. La figura 6, también muestra la relación entre el coeficiente de rozamiento y de desgaste con relación al flujo de N_2 . A partir de la grafica podemos confirmar la regla de que a bajos coeficientes de rozamiento existe poco desgaste y viceversa. Lo anterior, aunque no es una regla general, se cumple para las películas fabricadas en este trabajo.



(a) (b) (c)

Figura 7. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las huellas de desgaste para una serie de películas de VN crecidas sobre aceros M2 a diferentes flujos de N_2 . (a) 0 sccm, (b) 1.0 sccm, (c) 2.0 sccm de N_2

3. CONCLUSIONES

Mediante un sistema de pulverización catódica reactiva R.F. asistido con campo magnético, se fabricaron películas delgadas de nitruro de vanadio (VN) sobre sustratos de acero M2 y silicio (100) variando el flujo de N_2 . Las películas presentan cambios significativos en las propiedades mecánicas y tribológicas según se varía el flujo de N_2 . Análisis de la estructura cristalográfica realizadas por DRX muestran que todas las películas tienen en su estructura una fase δ -VN cúbica de tipo NaCl. Las películas depositadas a 1.0 y 2.0 sccm son las únicas que presentan una mezcla de las fases cúbica δ -VN y la hexagonal β - V_2N . También, una fase amorfa esta presente en algunas películas. Todas los recubrimientos poseen alta dureza, pero se obtiene una dureza máxima de 26.7 Gpa, para la película crecida con flujo de N_2 de 2.0 sccm. Cargas críticas de adhesión de 47 y 49N se obtienen para flujos de N_2 de 1.5 y 2.0 sccm. El mejor comportamiento tribológico se dan para flujos de N_2 entre 0.5 y 2.0 sccm. Por lo tanto, estas películas que exhiben el mejor comportamiento mecánico y tribológico sobre los aceros M2, pueden explorarse como recubrimientos duros para aplicaciones industriales.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio de Recubrimientos Duros de la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle por las medidas de los espesores de las películas. Este trabajo es financiado por COLCIENCIAS bajo el programa: “Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, contrato No 043-2005.

REFERENCIAS

- [1]Petrov I, Losbichler P, Bergstrom D, Thin Solid Films. 1997; 302: 179.
- [2]Ivan P, et al. Journal of Mater. 2001; 11:3120-3124.
- [3]Massalski T, Binary Alloy Phase Diagram. 1991; ASM, Metals Park.
- [4]JCPDS Powder Diffraction File (JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1998).
- [5]Jonsson B, Hogmark S, “Hardness measurements of thin films”. Thin Solid Films. 1984; 114:254-269.
- [6]D’Anna E, Di Cristoforo A, Fernández M, “Excimer Laser deposition of vanadium nitride thin films”, Applied Surface Science. 2002; 186: 496-501.
- [7]Chu X, Barnett A, Wong S, Sproul D, Surface Coating Technology. 1993; 57-13.
- [8]Liao M, Gotoh Y, Tsuji H, Ishikawa J, “Crystallographic structure and composition of vanadium nitride thin films deposited by direct sputtering of a compound target”. American Vacuum Society. 2004; A-22: 146-150.
- [9]Dai Z, Miyashita A, Yamamoto S, Narumi K, Naramoto H, “Crystalline and nearly stoichiometric vanadium nitride thin film by PLD”. Thin Solid Films. 1999; 347: 117-120.
- [10]Gueddaoui H, Schmerber G, Abes M, Guemmaz M, Parlebas J, “Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films”. Catalysis Today. 2006; 113: 270-274.
- [11]Burnett P, Rickerby S, “The relationship between hardness and scratch adhesion”. Thin Solid Films. 1983; 154: 403-416.
- [12] Holmberg K, Matthews A, “Coatings Tribology”. Tribology Series. 1994; 28.
- [13]Wallstrand O, Larsson M, Hedenqvist P, “Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings”. Surface and Coatings Technology. 1999; 111:247-254.
- [14]Muñoz M, “Efecto de los parámetros del proceso en las propiedades del Nitruro de

- Circonio depositado por magnetron sputtering reactivo”. Trabajo de grado (Ingeniero de materiales) Universidad del Valle. Cali (2007).
- [15]Zhou M, Asaki R, Higashi K, Soe H, “Sliding wear behaviour of polycrystalline of TiN/CrN multilayers against an alumina ball”. *Surface and Coating Technology*. 2000; 130: 9-14.
- [16]Wiklund U, Wanstrand O, Larsson M, Hogmark S, “Evaluation of new multilayered physical vapour deposition coatings in sliding contact”. *Wear*. 1999; 236: 88-95.
- [17]Archard F. “Contact and rubbing of flat surfaces”, *J. Appl. Phys.*1953; 24: 981-988.
- [18]Gahlin J, Larsson M, Hendenqvist P, Jacobson S, Hogmark S, “The crater grinder method as a means for coatings wear evaluation an update”, *Surf. Coat. Technol.* 1997; 90: 107-114.