

◆특집◆ 고속가공을 위한 공구개발

금속 절삭공구에 대한 PVD 코팅기술의 동향

김종성*

Tendency of PVD coating technology on Metal cutting tools

Jong-Seong Gim*

ABSTRACT

Industrial use of physical vapor deposition(PVD) has been widely expanded during last two decades, and in the mean time plasma assistance in PVD has become an essential tool in preparing compound films with dense microstructure. The principles of electron beam-based plating, balanced and unbalanced magnetron sputtering and cathodic arc deposition, consisting three basic configuration of plasma assisted PVD(PAPVD)process, were reviewed. Recent technical development in PVD coating process were discussed. This paper tries to show tendency for developing new coating film on cutting tools.

Key Words : PVD(물리기상증착), CVD(화학기상증착), Plasma(플라즈마), PAPVD(플라즈마이용물리기상증착), sputtering(스퍼터링), Ion plating(이온플레이팅), Multilayer coating(다층코팅), Monolayer coating(단층코팅)

1. 서론

물리증착(Physical vapor deposition, PVD)과 화학 증착(Cheical vapor deposition, CVD)은 전기도금, 무전해도금, Conversion coation 등의 소위 습식도금법(Wet coating process)과 대비되는 기술로서 종종 건식도금법(Dry coating process)으로 분류된다. PVD와 CVD는 단일금속을 도금하는데 사용되기도 하지만 더욱 중요한 응용분야는 화합물이나 합금을 합성하여 도금하는 것이다. 특히 천이금속의 질화물을 중심으로 하는 초경피막의 제조는 다른 방법으로 제조할 수 없는 PVD, CVD만의 고유영역이라고 할 수 있다. 산화물이 질화물, 탄화물, 등의 화합물 피막을 제조하기 위해서는 충분한 에너지가 필요하다. 화합물합성에 필요한 에너지를 열에너지만으로 공급하려면 800℃이상의 높은 온도가 요구되는데, 이러한 온도범위에서는 세라믹을 제

위한 금속소재들은 기계적인 변화가 수반되기 때문에 적용이 곤란하다. 그러나 PVD와 CVD 기술에 저온 플라즈마를 응용하게 되면서 이와 같은 한계를 극복할 수 있게 되었다. 1990년대에 들어서서는 박막 제조공정에서 플라즈마의 응용이 일반화되어 특별한 경우를 제외하고는 어떤 형태로든 간에 플라즈마를 응용한 PVD와 CVD 기술을 응용하게 되었다. PVD 코팅기술은 1980년 TiN의 단층 막 코팅을 시작으로 단속절삭 및 예리한 날부분에 처음 적용하여 뛰어난 성능을 발휘하였다. PVD 코팅의 특징은 CVD 코팅에 비해 고경도이고 입자가 조밀하며, 표면조도가 양호하고 코팅의 크랙이 없으며, 잔류 압축응력을 갖고있다. 1.2. Fig.1은 초경합금공구에 PVD TiN 코팅과 CVD TiN 코팅한 단면의 조직을 보이고 있다. 여기서 PVD 코팅은 CVD 코팅에 비해 표면조도가 양호하고 코팅조직이 조밀함을 알 수 있다.

* 발저스 한국코팅(유)

Tel. 053-854-9900 Email gim@bkc.balzers.com

공구코팅기술에 관심을 두고 연구하고 있다.

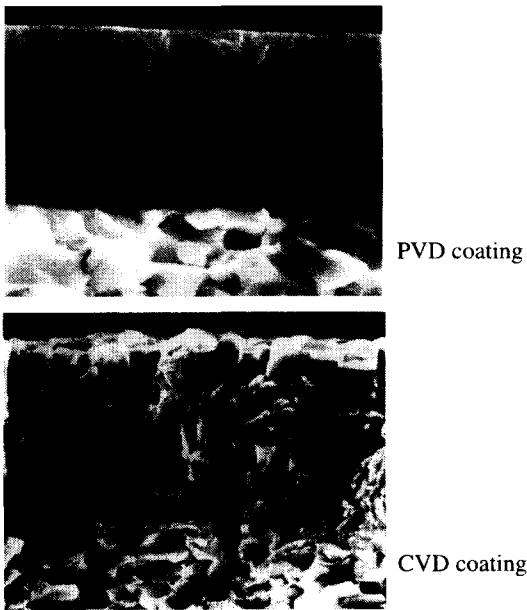


Fig. 1 Fracture surface of PVD and CVD coatings on cemented carbide

PVD 코팅과 CVD 코팅기술을 비교하면 PVD 코팅은 500℃ 이하에서 코팅이 가능하므로 고속도강 공구에 코팅이 가능하다. 또한 PVD 코팅은 CVD 코팅과 비교하여 날이 예리한 단속절삭의 밀링과 Grooving, 나사가공에 적합하다. CVD 코팅온도는 850~1100℃에 이르므로 고속도강은 코팅이 부적합하고 또한 초경공구의 엔드밀, 드릴, 날이 예리한 인서트등의 코팅에는 부적합하다. 코팅부착력은 PVD의 경우 이온에칭과 메탈릭 본딩에 의해 우수한 코팅막 밀착성을 얻을 수 있으나 CVD의 경우 확산에 의해 코팅이 이루어지기 때문 PVD와 같은 조밀한 막 밀착성을 얻을 수 없다.

오늘날 금속가공산업에 있어 생산공정은 환경적, 경제적 상황에 의해 결정된다. 예로 건식가공이 더욱 관심을 끌게 된 것은 환경기준이 강화되었고 가공에 사용된 냉각제에 대한 처리비용이 증가되었기 때문이다. 또한 생산성향상 요구 측면에서 고속절삭 또는 난삭재의 가공과 같은 새로운 가공방법이 요구되고 있다. 이들 공정에서 공구는 아주 심한 기계적 응력, 마찰응력 및 열응력을 쉽게 받아 마찰, 크레이터, 마모, 날파손 및 용착등에 의해 잘 파손된다. 고속절삭중의 이러한 영향을 최대한으로 억제하기 위해서 표면은 우수한 내마모성을 갖는 코팅에 의해 강화되어야 한다.

현재 코팅 기술에 있어서 연구과제는 코팅공정의 재설계 및 진보 뿐만 아니라, 새로운 적용 분야의 발달을 포함하여 광범위한 영역으로 뻗어나가는 것이다. 여기에서 모든 응용분야를 다루는 것은 어렵지만 PVD 코팅기술의 원리와 발전동향 및 금속절삭공구에 대한 코팅기술의 동향을 소개하고자 한다.

2. 기술의 원리 및 발전동향

2.1 플라즈마 PVD

PVD는 그 원리에 따라 증발(Evaporation)과 스퍼터링(Sputtering)으로 대별될 수 있다. 증발은 도금할 물질을 기화하는데 있어서 열에너지를 이용하는 반면, 스퍼터링은 플라즈마를 형성한 다른 기체의 운동에너지를 이용해서 도금물질을 기화하는 방법이다. 증발은 열에너지를 공급하는 방법에 따라서 세부적으로 분류하는데 필라멘트, 저항가열보트, 전자빔, 아크등을 용도에 따라 이용한다. 전자빔과 아크증발원을 이용하는 경우에는 불가피하게 플라즈마를 발생시키는 하지만 특별히 이것을 활성화시키고 이용하는 경우는 이온 플레이팅(Ion plating)으로 분류되므로 엄밀한 의미에서 증발은 플라즈마 PVD(Plasma assisted PVD, 이하 PAPVD)의 분류에 속하지 않는다. 이온 플레이팅은 증발에서 얻을 수 있는 빠른 증착속도와 스퍼터링에서 얻어지는 치밀박막 미세조직과 화합물 형성능력을 조합한 Hybrid 기술이라고 할 수 있다. 즉, 증발에서 사용하는 증발원을 그대로 이용하되 스퍼터링에서 이용하는 플라즈마를 도입하여 증발 원자를 부분적으로 이온화하여 운동에너지와 반응성을 높이는 방법이다. 따라서 PAPVD란 결국 스퍼터링과 이온플레이팅을 의미한다.

스퍼터링은 진공중에서 불활성 기체(Ar, Kr, Xe 등)의 글로방전(Glow discharge)을 형성하여 양이온들이 음극바이어스된 타겟에 충돌하도록 함으로써 운동량 전달에 의해 타겟의 원자가 방출되도록 하는 방법이다. 타겟이 전도체일 경우에는 DC 바이어스를 사용할 수 있지만 부도체인 경우에는 공간전하(Space discharge)가 축적되는 것을 막기 위해서 RF(13.56MHz)나 Pulsed DC 전원을 이용해서 바이어스를 인가하여야 한다. 방출된 원자들은 진공조 안에서 자유롭게 운동하게 되며 기판에 입사되는 원자들은 증착층을 형성한다. 스퍼터링된 원자들

은 운동량 전달에 의해 비교적 높은 운동에너지를 가지므로 기판표면에서 증착층을 형성할 때 열역학적으로 안정한 위치로 표면확산이 일어나게 되며, 따라서 치밀한 조직을 갖는 피막을 형성한다. 스퍼터링과 함께 반응성 가스(N_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 등)을 도입하게 되면 반응성 가스분자들도 함께 이온화되고 활성화되며 스퍼터링 원자들과 반응하여 질화물, 탄화물등의 화합물 피막을 형성한다. 이러한 공정을 반응성 스퍼터링(Reactive sputtering)이라고 한다.

스퍼터링 기술의 큰 약점중 하나는 증착속도가 느려서 생산성이 떨어진다는 점이다. 스퍼터링 공정에서의 증착속도는 타겟의 스퍼터링 속도와 직결되며, 스퍼터링 속도는 플라즈마의 밀도, 즉 이온화율(Ionization rate)에 가장 큰 영향을 받는다. 스퍼터링 기술의 공업적 응용이 시작된 이래 플라즈마 밀도를 향상시키기 위한 많은 연구가 이루어졌으며, 대표적으로 결실을 거둔 것이 Thornton^{11, 12}이 제안한 마그네트론 스퍼터링 기술의 개발이다. 글로 방전에서 플라즈마를 형성하고 유지하는 역할을 하는 것은 음극에서 발생하는 2 차전자이다. 전자들은 작은 질량으로 인해 쉽게 전기장에 의해 가속되고 기체원자 또는 분자들과 충돌하여 이온화를 일으키거나 운동에너지를 전달하는 역할을 한다. 따라서 전자들의 손실을 막고 수명을 연장할 수 있다면 Collision cross section 이 증대되어 높은 이온화 효율을 얻을 수 있을 것이다. 타겟배면에 자석을 부착하여 전기장에 수직한 자기장을 형성함으로써 전자들의 운동을 타겟주위로 구속하고 이동경로를 길게 함으로써 스퍼터링 효율을 높이는 것이 마그네트론 스퍼터링의 원리이다. 전자들의 움직임이 대부분 타겟 주위에서 일어나게 되므로 전자의 입사에 의한 기판의 가열현상도 크게 억제된다.

PAPVD 공정에서 증착막의 품질을 결정하는 가장 중요한 요인중의 하나는 이온충돌(Ion bombardment)효과이다. 플라즈마중에 존재하는 이온들이 전기장에 의해 가속되어 성장하는 증착막 표면에 입사, 충돌함으로써 운동에너지를 전달하게 되고 이에 따라서 증착막의 미세조직이 치밀해지고 결함이 감소한다. 이온충돌효과에 있어서 가장 중요한 변수는 이온의 유입량과 가속에너지이다. 지나치게 가속에너지가 크면 증착원자들의 스퍼터링 현상이 심해지므로 현대의 PAPVD 에서는

기판의 바이어스를 10~300V 정도로 제어한다. 이 이온충돌효과를 높이기 위한 시도는 플라즈마의 밀도를 높이고 기판에 입사하는 이온의 유속을 증대시키는데 관심이 모아지고 있다. 마그네트론 스퍼터링은 플라즈마를 타겟주위로 구속하기 때문에 이러한 관점에서는 불리하다. 이러한 점을 보완하여 개발된 기술이 언밸런스 마그네트론 스퍼터링(Unbalanced magnetron sputtering, 이하 UBMS)이다.¹³ UBMS 의 기본원리는 타겟배면에 설치하는 자기장의 강도를 변화시켜서 플라즈마가 타겟주위로 구속되는 것이 아니라 기판방향으로 퍼져나가도록함으로써 이온의 흐름을 유도하는 것이다. 기판의 온도를 낮게 유지할 필요가 있는 경우를 제외하고는 UBMS 를 이용하는 것이 고품질 박막을 얻을 수 있으며, 최근에 들어서 여러형태의 UBMS 기술들이 개발되고 있다.¹⁴⁻¹⁶

현재 공업적으로 가장 많이 적용되고 있는 이온 플레이팅 기술은 전자빔 증발원을 이용한 반응성 이온 플레이팅(EB-Reactive ion plating, RIP)와 Cathodic arc deposition(CAD)이라고 할 수 있다. EB-RIP 는 전자빔 특유의 빠른 증발속도와 범용성에 의해서 초경피막, 광학코팅 등 다양한 용도로 사용된다. 오랜 역사를 갖고 있는 전자빔 증발원은 기술의 완성도가 높아서 신뢰성이 우수하며 Turret crucible 을 이용하면 단일 증발원으로 다층피막을 손쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다. 보조양극과 열전자 발생원의 배열을 적절하게 설계하면 수십%(Ti 증발의 경우)에 달하는 높은 이온화율을 얻을 수 있다. EB-RIP 로 제조된 증착막은 각종 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 대단히 평활한 표면을 갖는다.

CAD 기술을 이용한 RIP 는 1980 년대 후반부터 상업화가 이루어지기 시작하였다. CAD 의 장점은 고전류의 아크 플라즈마 영역에서 증발이 이루어지기 때문에 이온화율이 대단히 높다는 것이다. Ti 증발의 경우 이온화율이 80%에 달한다는 보고도 있다. 따라서 기판과의 밀착성이 극히 우수한 증착막을 제조할 수 있다. 또한 아크 증발원은 증발물이 완전히 용용되어 증발하는 것이 아니라 Arc spot 에서만 국부적인 용용이 일어나게 되므로 증발원의 설치위치가 자유롭다. 즉 3 차원적 형상을 갖는 소재에 증착을 실시할 경우에 진공조의 벽이나 천장 등 여러 곳에 아크 증발원을 배치할 수 있다. 하지만 CAD 에서는 높은 에너지를 갖는

Arc spot 에서 증발이 이루어지기 때문에 증발물이 원자상태로 증발하는 것이 아니라 덩어리형태 (Macroparticle)들이 형성되는 경향이 있으며 그결과 EB-RIP 에 비해 표면 품질이 떨어진다. 이러한 단점을 극복하기 위한 기술개발의 결과 Steered arc, Filtered arc 등의 개량된 아크 증발원이 개발되었다.

Steered arc source 는 전자기장을 이용해서 Arc spot 의 움직임을 제어하는 기술이다. Arc spot 이 무질서하게 움직이게 되면 국부적으로 지나치게 높은 온도로 가열되는 영역이 발생하기 쉽고 이에 따라서 Macroparticle 이 많이 발생하게 되어 피막의 품질에 나쁜 영향을 미친다. Arc spot 의 움직임을 규칙적으로 제어하면 Microparticle 의 발생량을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라 증발원 타겟도 균일하게 용식되므로 사용수명을 연장시킬 수 있다. Filtered arc deposition 은 Arc 증발원에서 발생한 플라즈마를 Duct 를 통해서 기관으로 인도하면서 자기장을 적절히 이용해서 Macroparticle 을 Filtering 하는 기술이다.⁽⁷⁾

2.2 절삭공구에 대한 PVD 코팅의 동향

금속 절삭공구의 발전을 살펴보면 소재분야는 1800 년대의 탄소공구강 소재 개발을 시작으로 1910 년의 고속도강(HSS), 1930 년의 초경합금, 1950 년대의 세라믹, 1960 년대의 써멧트(Cermet), 1970 년대의 CBN, 다이아몬드 등 공구소재가 개발되었다. 절삭공구 마모 메커니즘은 마모, 용착, 피로, 확산 및 산화에 의해서 이루어지며, 이러한 마모를 줄이기 위하여 절삭공구의 코팅기술이 발전되고 있다. 지난 수년동안 PVD 공정에 의해 증착된 경질 코팅은 절삭공구, Forming tools, 정밀 Blanking tools 등에 적용되어 공구의 마모를 감소시키고 공구수명을 향상시켰다. 코팅된 공구는 극한의 절삭 조건에서도 견딜 수 있게 되고 환경, 경제적 요구 또한 충족시킬 수 있어 금속가공공정에서 생산성을 크게 향상시켰다. 가장 상용화된 내마모용 PVD 코팅은 TiN 이다. 처음에 TiN 코팅은 공구수명을 개선하기 위하여 개발되었지만 외관 색상이 황금색으로 미려하여 시계와 같은 장식용 코팅으로도 각광을 받게 되었다.⁽⁸⁾ TiN 코팅은 우수한 내마모성과 낮은 마찰계수로 인해 정밀부품에도 사용되고 있다.

TiCN 코팅은 TiN 보다 더 진보된 코팅이다.

TiCN 코팅막에서 TiN 격자의 질소원자는 부분적으로 탄소원자에 의해 치환된다. 질소원자에 비해 탄소 원자의 지름이 더 크기 때문에 코팅의 격자 구조는 변형 강화된다. 특히 경도값이 커져서 연삭마모 저항성도 증가된다.

CrN 코팅은 부품이 마모 및 부식에 노출된 곳에 이용된다. Cr-based 코팅은 Ti-based 코팅에 비해 내부응력이 낮기 때문에 더 두꺼운 두께의 내마모성 코팅이 가능하다.

공구에 새롭게 적용되는 코팅이 TiAlN 코팅이다. Ti 원자는 면심입방(FCC)결정구조의 변화없이 부분적으로 더 작은 Al 원자로 치환된다. 고용강화로 인해 고경도를 얻고 내마모성을 증가시키는 것 이외에 Al 원자의 치환에 의해 화학적으로 더욱 안정화되어 내산화성도 개선시킨다. Fig.2 에서 TiN 은 600℃ 이상에서는 산화되지만 TiAlN 코팅은 800℃까지도 안정된 내산화성을 가진다. 이것은 최외각층에 형성된 치밀한 Al₂O₃ 막이 TiAlN 의 확산을 억제하고 내마모성을 증가시키기 때문이다. TiN 코팅에 비해 TiAlN 코팅은 고온경도값이 높게 나타나므로 절삭조건을 향상시키는 것이 가능하게 되어 공구사용자는 금속 가공 생산성을 개선시킬 수 있게 된다. TiN 코팅은 열평형 CVD 코팅방식에 의해서도 가능하지만 TiAlN 코팅은 플라즈마를 이용한 PVD 공정에 의해서만 코팅가능하다. 플라즈마 증착에서 TiAlN 은 준안정상으로 증착된다.^(9,10) 공구코팅을 개선시키기 위한 가능성은 새로운 경질코팅 물질을 개발하는 것과 밀접한 관계를 맺고 있다. 따라서 기존의 Ti-N 또는 Cr-N 같은 기본 체계에 추가원소를 첨가하여 합금화 시킴으로써 더욱 우수한 코팅을 얻을 수 있다.

C, B, O 와 같은 추가원소에 의해 원자격자의 변형을 발생시켜 고용강화효과에 의해 경도값을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한 내부압축응력이 증가되어 내균열성을 향상시킬 수 있다. 높은 용융점을 가진 금속(Hf, Ta, Al, Y)은 열적 안정성 및 내산화성을 개선시킬 수 있다. 또한 이들 금속은 코팅의 열전도성을 낮추고 열적장벽을 형성하여 소재에서의 온도분포를 균일하게 하고 열응력에 의한 크랙 발생을 방지하여 공구소재를 보호할 수 있다.

TiAlN 다층코팅과 TiAlN 단층코팅의 특성차이는 바이어스 전압의 차이이다. 저전압과 높은 반응가스 압력에서는 코팅층이 <200>격자방향으로

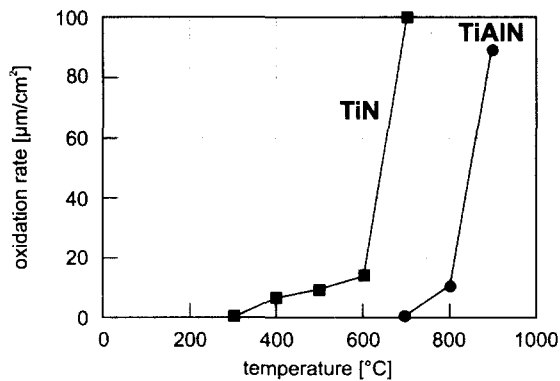
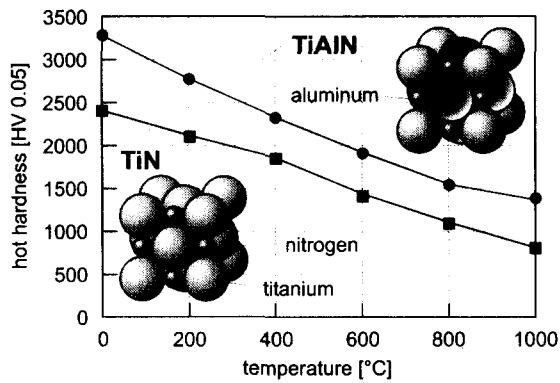


Fig. 2 Hot hardness and oxidation resistance of TiN and TiAlN coatings⁽⁹⁾

성장하여 TiAlN 다층코팅을 형성하지만, 고전압과 낮은 반응가스압력에서는 <111>격자방향으로 성장하여 TiAlN 다층코팅을 형성하게 된다. 후자의 격자방향이 높은 내부응력과 경도값을 나타낸다. 이것은 기판표면에 충돌하는 높은 이온에너지에 의해 질소원자의 침입가능성이 높아지기 때문이다. 코팅막 성장과정동안에 에너지교환에 의한 원자 이동으로 된 원자재배열 영향은 무시될 수 있는데, 이것은 기판의 가열에 의해 코팅층 온도와 비슷하게 유지되기 때문이다.

코팅특성을 향상시키는 또 다른 방법은 마찰 하중하에서 작용하는 코팅의 개발이다. 그런 개발의 일환이 TiAlN 코팅의 산화모델이다.(Fig.3) 칩과 공구가 접촉하는 영역에서 발생하는 고열로 인하여 알루미늄은 코팅의 상부로 확산되고 주변 산소와 반응하여 비정질 산화층을 형성한다. 이런 치밀하고 고 내마모의 Al_2O_3 보호성 피막은 공구소재의 전체적인 산화를 방지한다. 또한 가공 적용

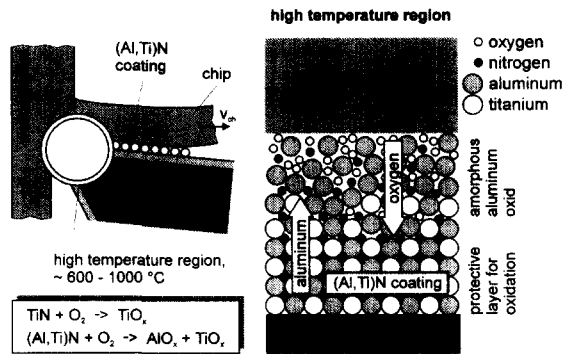


Fig. 3 Oxidation model of (Al, Ti)N coating during cutting process⁽¹¹⁾

면에서 더 좋은 장점은 열전도성이 낮다는 것이다. 추가적인 열이 칩제거를 통하여 발산하게 된다. 이런 작용으로 소재의 열응력을 낮추는 것이 가능하여 절삭속도를 더욱 높일 수 있는 것이다.

최적화되고 강화된 코팅을 얻기 위한 접근방법은 Fig.4 에 나타낸 것 처럼 다층 코팅의 개발이다. 다층코팅은 인성이 높다는 특징이 있다. 다양한 기계적 특성을 가진 얇은 막을 여러층으로 증착시킴으로써 표면에서의 응력집중과 균열진전의 조건이 변화될 수 있다. 모재와 코팅층의 계면 또는 코팅층 사이에서 Gradient transition 이 가능하여 더욱 우수한 밀착력을 얻으며 코팅층 사이의 경계에서 특성이 완만한 전이가 일어난다. TiAlN 다층코팅에서 TiN 과 TiAlN 층에서 그러한 Gradient transition 가 증착과정에서 일어난다. TiAlN-WC/C 코팅에서도 TiAlN 경질코팅층과 WC/C 윤활 코팅층 사이에서 Gradient 가 일어난다.

어떤 적용에 있어 이를 모두 충족시키는 표면 특성을 가진 만족할 만한 코팅을 찾는 것이 항상 가능하지는 않다. 해결 방법은 바람직한 각각의 코팅층을 만드는 것이다. 각 코팅층은 한가지 또는 일련의 특성을 가지고 표면에 기여한다. 서로 다른 특성을 가진 코팅층의 조합은 가공시 마찰 거동을 향상시키기 때문이다. 예로 TiAlN-WC/C 코팅같은 경우이다. WC/C 코팅이 마찰을 최소화 시키는 반면 TiAlN 코팅은 내마모성과 열적 안정성에서 뛰어나다. 표면에서 영향을 미칠 수 있는 또 다른 특성들은 내부식성, 화학적 내화산성, 전기전도성, 열전도성 및 밀착력등이다. 다양한 특성의

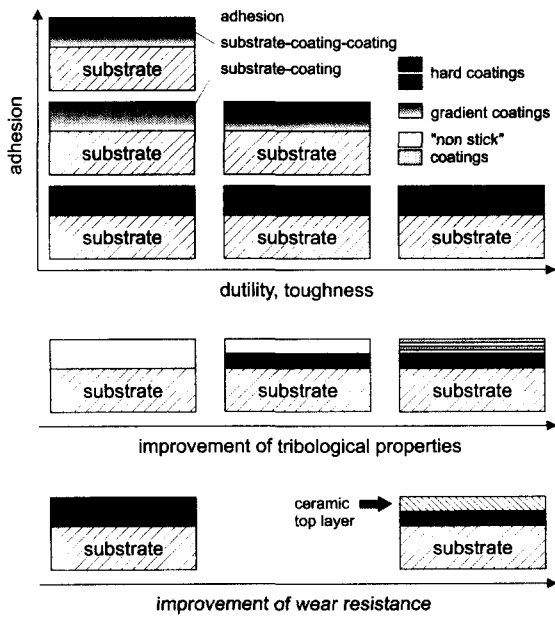


Fig. 4 Design of coatings with improved property profile for modern machining applications ⁽¹²⁾.

코팅층을 조합할 수 있는 가능성은 거의 무제한이다. 미래에 한가지 중요한 특성은 공구 제조업자가 요구하는 코팅특성을 공구에 적용하는 것이다. 마지막으로 저희 발저스 한국코팅(유)에서 개발한 여러가지 PVD 코팅의 특성을 Table 1 에 나타내었다.

Table 1 Mechanical properties of various coatings

	TiN	TiCN	TiAlN (multi-layer)	TiAlN (mono-layer)
microhardness (HV 0.05)	2300	3000	3000	3500
coating thickness(μm)	1-4	1-4	1-5	1-4
color	Gold	blue-gray	violet-gray	violet-gray
max. service temp.($^{\circ}\text{C}$)	600	400	800	800

3. 결론

환경공해 요인에 대한 규제가 갈수록 엄격해지면서 전기도금, 무전해도금, 치환도금등에 대한 PVD 기술의 경쟁력은 더욱 강화될 것으로 전망된다. 이러한 경향은 절삭공구의 PVD 코팅에 대한 제조원가절감, 생산성향상, 냉각제절감, 관리 및 처리비용의 절감과 더불어 증착재료의 발전방향과 일치하는 것이다. 즉 폭넓은 산업현장에서 요구하는 구체적인 용도에 맞도록 다양한 피막재료를 혼합하여 다층(Multilayer), 다성분(Multicomponent) 및 다상(Multiphase) 피막을 제조하는 기술이 요구되면서 어느 한가지 제조기술만으로는 이를 수용할 수 없는 상황이 초래될 것이다. 이에 대응하기 위한 방법은 각 기술의 경계를 극복하고 단위기술을 조합하여 복합적인 피막을 제조할 수 있는 복합공정을 개발하는 것이라 하겠다.

참고문헌

1. J.A Thorton and A.S. Penfold, Thin Film process, edited by J.L.Vossen and W.Kem Academic press, 75, 1978.
2. S.Schiller et al. Thin Solid Films 40, 327, 1977
3. Window and N.Savvides, J.Vac. Sci. Technol., A4, 565, 1986.
4. W.D.Munz. surf. Coat Technol. 48, 81, 1991.
5. D.P Monagham et al., surf. Coat Technol., 59, 21, 1993.
6. W.D.Sproul et al., surf. Coat. Sci. Technol., 61, 139, 1993.
7. M. Keider, Physical C. 104, 91, 1981.
8. E. Bergmann, Mechanical and Tribological properties of wear protection coatings produced by PVD methods; H.K.Pulker et al., Wear and Corrosion resistant coating by CVD and PVD, expert verlag, Ehningen, 1989.
9. K.Tnshoff, A.Mohlfeld, T.Leyendecker, H.G.Fuss, G.Erkens, R.wenke, T.Cselle, M.Schwenk., Wear mechanisms of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ coatings in drilling, Surface and Coatings Technology 94~95, 603~609, 1997.
10. H.G.Pregel, A.T.Santhanam, R.M.Penich, P.C.Jindal, K.H.wendt, Advaced PVD-TiAlN coatings on

carbide and cermet cutting tools, Surface and coatings Technol., 94~95, 597~602.

11. N.N., Advertising paper of Shinko Kobeko Ltd., 1997.
12. H.Zimmermann, Balinit Schichten die Lsung fur moderne Zerspanungsaufgaben, 3rd VSM-Seminar, Neue Entwicklungen in der spanenden Bearbeitung, Regensdorf , Schweiz, 1999.