

전기화학적 분석을 통해 산출된 코팅 결함율이 트라이볼로지적 특성에 미치는 영향 평가

김우중 · 안승호 · 김호건 · 김정구 · 조정우* · 이영제*[†]

성균관대학교 신소재공학과, *성균관대학교 기계공학부

Influence of Coating Defect Ratio on Tribological Behavior Determined by Electrochemical Techniques

Woo-Jung Kim, Seung-Ho Ahn, Ho-Gun Kim, Jung-Gu Kim, Chung-Woo Cho* and Young-Ze Lee*[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University

*School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University,

300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon 440-746, Korea

Abstract – Many of the current development in surface modification engineering are focused on multilayered coatings, which have the potential to improve the tribological properties. Four different multilayered coatings were deposited on AISI D2 steel in this study. The prepared samples are designed as WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N, WC-Ti_{0.53}Al_{0.47}N, WC-Ti_{0.5}Al_{0.5}N and WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N. The multilayered coatings were investigated with respect to coating surface and cross-sectional morphology, roughness, adhesion, hardness, porosity and tribological behaviors. Especially, wear tests of four multilayered coatings were performed by using a ball-on-disc configuration with a linear sliding speed of 0.017 m/sec and a normal load of 5.38 N load. The tests were carried out at room temperature in air by employing AISI 52100 steel ball ($H_R = 66$) having a diameter of 10 mm. The surface morphology, and topography of the wear scars of samples and balls have been determined by using scanning electron spectroscopy (SEM). Also, wear mechanism was determined by using SEM coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS). Results have showed an improved wear resistance of the WC-Ti_{1-x}Al_xN coatings with increasing of Al (aluminum) concentration.

Key words – porosity, adhesion, wear scar, oxide layer, potentiodynamic polarization test.

1. 서 론

최근 환경문제가 대두되면서 모든 공업기술분야에 청정기술(clean technology)의 발전이 절실히 요구되고 있다. 청정기술이라 불리는 PVD 코팅 기술은 공구, 금형, 기계부품 등의 내마멸성 향상에 주목적을 두고 활발한 연구가 진행되고 있다. 따라서, 건식코팅 기술은 습식도금에 비해 경제적으로 한계를 갖고 있다는 생각은 더이상 유효하지 않으며 습식도금을 대체하면서 내식성 및 내마멸성을 향상시킬 수 있는 건식코팅 증착법은 날로 발전되고 있다[1,2].

기존의 단일 코팅층이 갖는 문제점들을 보완하기 위해 다양한 다층박막의 합성기술이 연구되어지고 있다. 다층박막 구조는 수 나노 두께의 반복적인 코팅 증착을 통해 연속적 결합의 생성을 억제시키고 코팅층의 균열발생시 연속적 균열성장을 억제시키므로 기계적 특성도 향상시키게 된다[3,4].

현재까지 공구강의 수명을 향상시키기 위해 titanium nitride(TiN) 코팅이 폭넓게 사용되어 왔다. 이러한 코팅재는 500°C 이상의 작업조건에 노출되면 TiN은 쉽게 산화되어 코팅의 기계적인 성질과 마찰특성을 떨어뜨리게 된다. 이런 문제의 해결을 위해서 TiN에 Al성분을 첨가시켜 TiAlN 코팅을 증착하게 되었다. 최근에는 내산화성이 뛰어나고 내마멸성이 우수한 다층박막

[†]주저자 · 책임저자 : yzlee@skku.edu

WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅이 개발되었다.

본 연구에 사용된 WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅의 기본 개념은 WC가 갖는 화학적 안정성, 고경도 및 윤활특성, TiAlN이 갖는 고경도, 화학적 안정성, 내산화성 등의 특성을 결합한 것으로 음극아크 증착법(cathodic arc deposition, CAD)으로 제조하였다. 이런 다층 박막은 일반 박막에 비해 고경도와 내마멸성이 우수한 것으로 보고되었다. 그러나, 이런 증착법으로 합성된 다층박막은 아크원(Arc source)에서 국부적으로 용해된 molten globules (macroparticle)이 코팅 박막에 증착됨으로 인해 코팅층의 특성을 저하시킨다. Droplet형성은 기공(Pore), 핀홀(Pinhole)을 유발하며 주위 코팅층과의 결합에너지의 차이로 내마멸성이 저하되는 원인을 제공하게 된다.

본 연구에서는 음극아크증착법으로 증착한 다층박막 WC-Ti_{1-x}Al_xN의 마멸거동에서 Al의 첨가에 따른 내마멸 특성을 평가하고 코팅의 결합율이 내마멸성에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편 준비와 박막 증착

본 연구에 사용된 모재는 기계구조용 부품 및 공구강 등 상업적으로 널리 사용되는 AISI D2 강으로서 화학적 조성(wt.%)은 5.0 Cr, 1.3 Mo, 1.0 V, 1.0 Si, 0.5 Mn, 0.37 C, 0.03 P, 0.03 S, 90.77 Fe이다. 시편은 직경 12 mm, 두께 4 mm의 디스크 형태로 제작하여 표면은 SiC 연마지 #2000까지 연마한 후, 초음파 세척기를 사용하여 5분간 세정하고 진공 챔버에 장입하였다.

본 연구에 사용된 복합 코팅장치는 8개의 음극아크 원으로 구성되어 있고 3개의 WC, 3개의 Ti, 2개의 Al의 타겟을 사용하였다. 균일한 다층 박막을 합성하기 위해 챔버내부 시편을 부착한 고정대는 지그(Jig)를 통해 일정한 속도로 회전하도록 하였다.

본 연구에 사용된 시편은 WC, Ti 타겟에 인가되는 전압과 전류를 일정하게 유지하고 Al 타겟의 전류(65, 75, 80, 85 A)를 변화시키면서 박막을 합성하였다. 모재와 박막 사이의 밀착력을 향상시키기 위해 시편에 바이어스 전압을 -700 V 인가한 상태에서 표면에 Ti 이온세정을 5분간 실시하고 약 100 nm의 두께로 Ti/TiN 중간층(Interlayer)을 합성하였다. 바이어스 전압을 -200 V 인가한 상태에서 buffer layer인 WC-Ti는

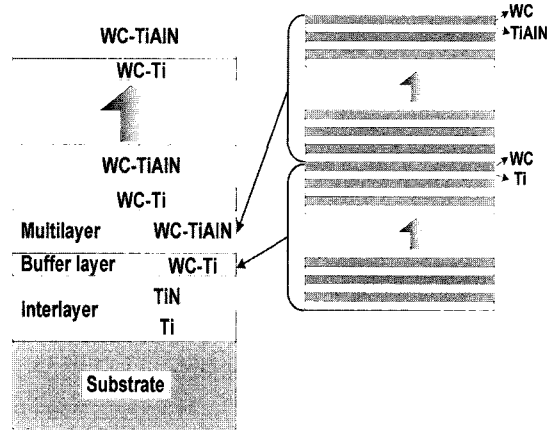


Fig. 1. Multilayer of construction.

WC와 Ti를 교대로 10 nm이하로 증착하여 대략 20 nm로 제어하고 WC-Ti_{1-x}Al_xN는 WC와 Ti_{1-x}Al_xN를 두께 10 nm로 제어하여 180 nm로 증착하였다. 이러한 WC-Ti/WC-Ti_{1-x}Al_xN은 one pair로서 200 nm로 제어되어 총 10개 층이 적층되는 구조를 갖는다. 이에 대한 구조는 Fig. 1에 자세히 나타내었다. 박막의 잔류응력을 제어하기 위해서 다층 박막의 반복 주기는 10 nm로 유지하여 WC-Ti/WC-Ti_{1-x}Al_xN을 합성하였다. 증착된 박막의 두께는 2.1 μm로 유지하였고 증착된 박막의 두께측정은 FE-SEM(Field emission gun scanning electron microscopy)을 이용하였다.

2-2. 코팅의 결합율 산출

합성된 박막내 포함된 기공율은 전기화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하였다. 전기화학 시험에서 PYREX 1,000 ml 부식 셀을 전기화학 장치와 연결하였으며 작업전극(Working electrode)을 모재와 코팅된 박막에 연결하였고, 상대전극(Counter electrode)으로 고순도 탄소봉을, 그리고 기준전극(Reference electrode)으로는 포화감홍전극(Saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 부식 용액은 3.5% NaCl 용액이며 시험전 질소 가스로 1시간 탈기한 후 용존 산소를 제거한 상태에서 수행하였다.

동전위 분극시험은 분극시험에 앞서 개방 회로 전위(Open-circuit potential)를 측정하였으며 개방 회로 전위의 안정화에 소요된 시간은 2시간이었다. 이를 근거로 동전위 분극시험은 부식전위의 안정화 후에 0.166 mV/sec의 속도로 개방 회로 전위 아래 250 mV에서 1000 mV까지 전위를 변화시키며 이에 대한 부식전류밀

도의 변화를 관찰하였다. 시험은 EG&G 273A Potentiostat장비를 이용하였고 부식전류밀도 및 Tafel 기울기는 M352의 PARCALC 소프트웨어를 이용하였다.

Mathews가 제안한 실험식을 적용하여 기공율(F)을 구할 수 있다[5].

$$F = \frac{R_{pm}(\text{substrate})}{R_{p}(\text{coating-substrate})} \times 10^{-\Delta E_{corr}/\beta_d} \quad (1)$$

여기서 F 는 전체 기공율, R_{pm} 는 모재의 분극저항, R_p 는 코팅된 시편의 분극저항을 나타낸다. ΔE_{corr} 는 모재와 코팅 사이의 부식 전위 차이를 나타내고, β_d 는 모재의 양극 Tafel 상수를 나타낸다.

기공율은 코팅의 충전율과 밀접한 관계가 있다. 코팅에서 충전율이 높을수록 기공율은 상대적으로 낮아진다. 기공율이 존재하는 박막의 충전율은 다음과 같은 식에 의해 구할 수 있다.

$$P = \frac{\text{volume of solid}}{\text{total volume of coating(solid+pores)}} \quad (2)$$

여기서, 분모는 부식환경에 노출된 시편의 면적에 코팅층 두께를 곱한 부피이고 분자는 기공율을 고려했을 때 부식환경에 노출된 순수 부피(분모에 기공율을 곱해 기공율의 부피를 제외)이다.

2-3. 코팅층의 기계적 특성 분석

코팅층의 밀착력 평가를 위해서 scratch tester를 사용하였다. 이 측정장치는 Rockwell 'C' diamond stylus가 시편의 표면 위를 일정한 속도로 이동하면서 연속적으로 점차 하중을 증가시킨다. Stylus가 이동함에 따라 시편 표면에 스크래치를 형성할 때 가해진 하중이 박막의 파괴에 요구되는 하중보다 큰 경우에 파괴가 일어나며 이때 탄성, 소성변형을 일으킨다. 박막이 최초로 파괴될 때의 최소 하중을 임계하중(critical load, L_c)으로 정의하고 박막과 모재의 밀착강도의 척도로 사용된다. 하중은 10 N/sec (총 범위 0 - 100 N)로 가해 주었다.

코팅의 경도는 25 g의 힘을 가해 Rockwell 경도 시험기로 알맞게 측정하였다.

마멸 시험기는 WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅의 마멸거동을 연구하기 위해 사용되었다. 실험에는 지름 10 mm의 AISI 52100의 볼을 사용하였다. 실험하기 전에 Ball은 에틸 알코올에서 초음파 세척을 하였다. 마멸시험은 상온의 공기 중에서 실험하였다. Load는 5.38 N, 회전속

도는 0.017 m/sec로 설정하였다. 회전거리는 155.6 m를 유지하였으며 코팅된 면에서 볼의 회전 반경은 11 mm이다. 코팅된 표면의 형상과 마멸 정도를 확인하기 위해 NANO SCAN과 EDS를 이용하여 분석하였다. 볼의 마멸부피(V)는 구형 캡의 닳은 정도를 가지고 계산하였다. 마멸된 구형 캡의 지름(d)은 광학현미경으로 관찰하고 값을 구하였다. 캡의 높이는 볼의 반지름(R)보다 훨씬 작은 값이므로 그 때의 마멸 부피는 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad (3)$$

이때 마멸 상태의 지름은 ($d \ll R$)의 관계를 따른다 [6].

3. 결과 및 고찰

3-1. 표면과 단면관찰

다층박막의 화학적 조성은 EDS를 이용해서 분석하였다. 시편은 C1(WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N), C2(WC-Ti_{0.53}Al_{0.47}N), C3(WC-Ti_{0.5}Al_{0.5}N), C4(WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N)의 네 가지로 준비하였다.

Fig. 2(a-d)는 Si-wafer 표면에 다층박막 WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅이 증착된 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 코팅의 주요형태는 매우 조밀하게 밀집되어 있다.

또한 Fig. 3(a-d)에서 보는 것처럼, 코팅내 Al성분이 증가함에 따라 표면의 불일도는 다소 감소되었다. 이것은 코팅과 steel ball간의 저항력을 감소시켜 steel ball부분의 마멸 부피는 감소하게 된다. 표면에 형성되는 droplet이나 핀홀 등은 응력이 쉽게 집중됨으로 코팅의 파괴인성을 떨어뜨리게 된다. 코팅된 표면의 조도를 측정하고 Table 1에 나타내었다. Table 1의 값으로부터 Al성분이 증가함에 따라 표면의 거칠기(R_a)는 감소하였다. 표면 거칠기가 감소함에 따라 상대재의 마멸로 인한 접촉시 응력집중에 대한 영향을 줄이게 된다.

3-2. 기공율과 충전율 측정

A. Mathews가 제안한 식을 통해 Table 2에 전기 화학적 방법으로 구한 각각의 기공율을 나타내었다.

C1(WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N)은 0.1310, C2 (WC-Ti_{0.53}Al_{0.47}N)은 0.0032, C3 (WC-Ti_{0.5}Al_{0.5}N)은 0.696×10^{-6} , C4 (WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N)은 0.001×10^{-6} 의 기공율을 갖는다. C1 코팅의 기공율이 상대적으로 약간 높게 나타났다.

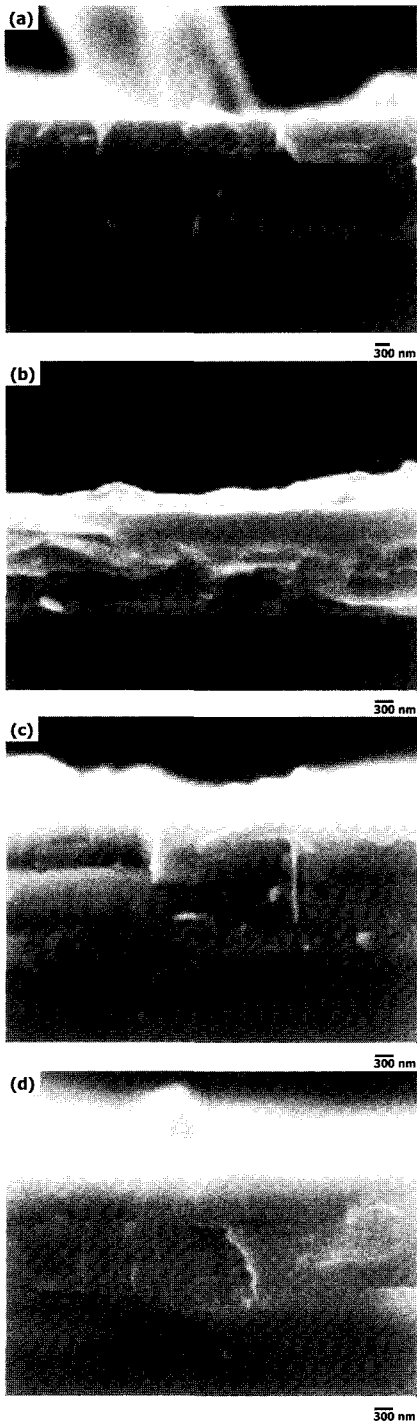


Fig. 2. Cross-sectional morphologies.

CI 코팅이 다른 코팅에 비해 높은 기공율을 나타내었으며 이는 코팅층의 충전율과 직접적으로 관계된다. 식

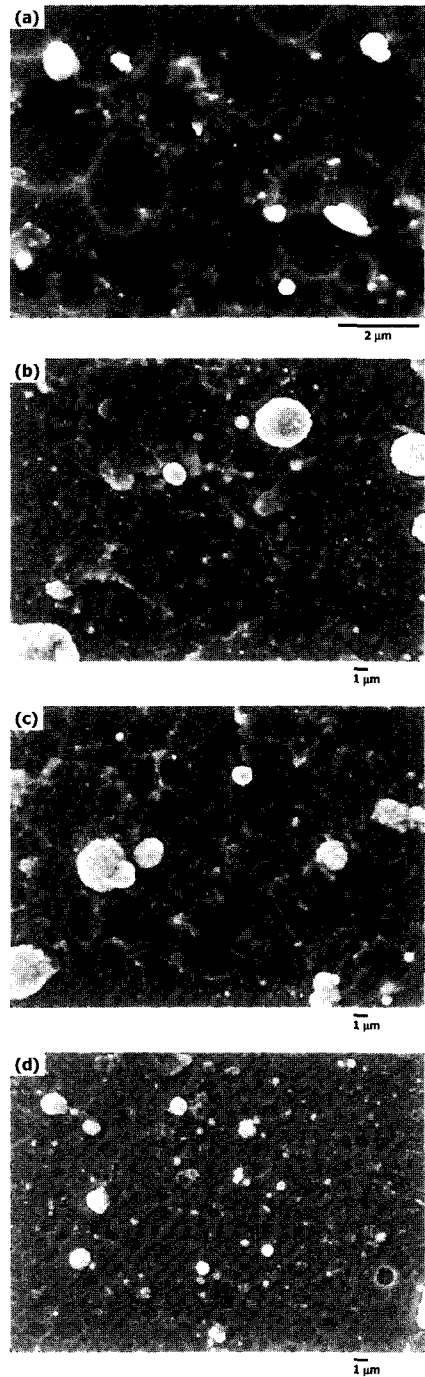


Fig. 3. Surface morphologies of WC-Ti_{1-x}Al_xN coatings.

(2)를 통해 충전율(packing factor)을 구하면 Table 3에서 보는 것처럼 0.869~1 범위이다.

기공율은 C4 코팅에서 가장 낮은 값을 나타내었으

Table 1. Properties of WC-Ti_{1-x}Al_xN coating deposited at different Al concentration

Specimen	Roughness <i>R_a</i> (μm)	Scratch test <i>L_c</i> (N)	Hardness <i>H_R</i>
Substrate	-	-	65
C1	9.3	21.97	87.6
C2	3.8	50.97	87.6
C3	6.7	51.97	89.3
C4	5.5	51.97	90.6

Table 2. Results of electrochemical experiments

Specimen	<i>E_{corr}</i>	<i>i_{corr}</i>	β_a	<i>R_p</i>	Porosity
Substrate	-541.9	14.69	0.096	1.988	-
C1	-515.9	5.084	0.1351	8.1404	0.1310
C2	-384.8	1.471	0.0884	13.868	0.0032
C3	-162.1	0.267	0.3773	315.72	0.696×10 ⁻⁶
C4	-34.6	0.0009	0.2904	6449.3	0.001×10 ⁻⁶

Table 3. Packing factor of specimens

Specimen	Packing factor
Substrate	-
C1	0.8690
C2	0.9968
C3	0.9999
C4	1

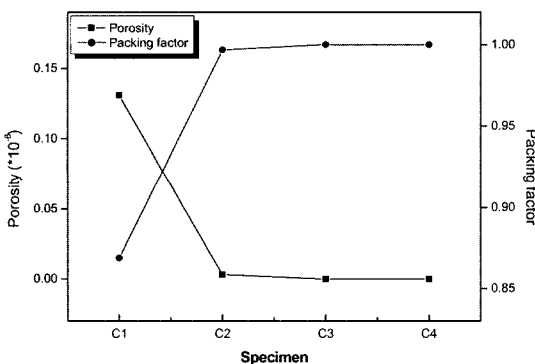


Fig. 4. Correlation of packing factor and porosity.

며 충전율은 가장 높다. Fig. 4에 기공률과 충전율과의 관계를 나타내었다.

기공률이 낮고 충전율이 높게 되면 박막의 밀도를 높이게 되어 마멸로 인한 코팅 박리의 저항성을 향상

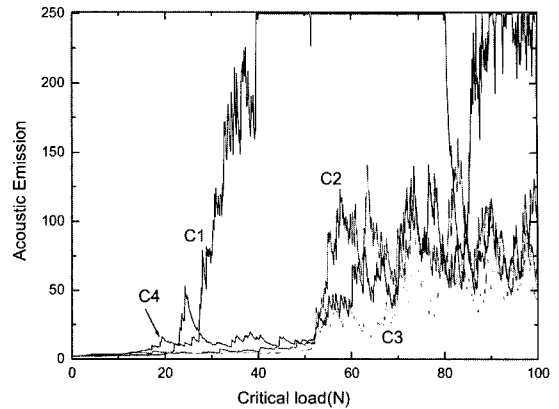


Fig. 5. Results of adhesion test.

Table 4. Wear volume of steel ball after wear test against WC-Ti_{1-x}Al_xN coatings

Specimen	Diameter of wear scar (mm)	Wear volume (×10 ⁻⁶ mm ³)
C1	1.1385	16.5
C2	0.6920	2.25
C3	0.7395	2.93
C4	0.6530	1.78

시키게 된다. 이 같은 사실을 통해, 동일한 마찰 조건 하에서 낮은 기공률을 갖는 경한 재료는 일반적으로 연한 재료보다 마멸이 적게 일어남을 알 수 있다[7].

3-3. 코팅의 기계적 특성

코팅과 모재 사이의 밀착력은 음향 방출신호를 통해 임계하중을 구하였으며 Fig. 5와 Table 4에 결과를 나타내었다.

다층박막 WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅은 약 21.97에서 51.97 N 사이의 임계하중 값을 나타내었다. 또한 WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅의 Al성분에 따른 WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅의 경도 변화를 Table 1에 나타내었다. 경도는 최소 3개 이상 측정 값으로부터 평균값을 산출하였으며 Al성분이 증가할수록 경도 값이 증가하였다. 이는 Al함량이 증가할수록 결정립이 치밀화되었기 때문이다[8]. Fig. 4의 기공률과 충전율에 대한 결과는 밀착력과 경도 측정결과와 상호 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

회전시간에 따른 마찰 계수의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 통해 WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N 코팅의 마찰 계수가 다른 것에 비해 상대적으로 높다는 것을 알 수 있다. 마멸시험 시작단계에서 마찰 계수는 급격히 증

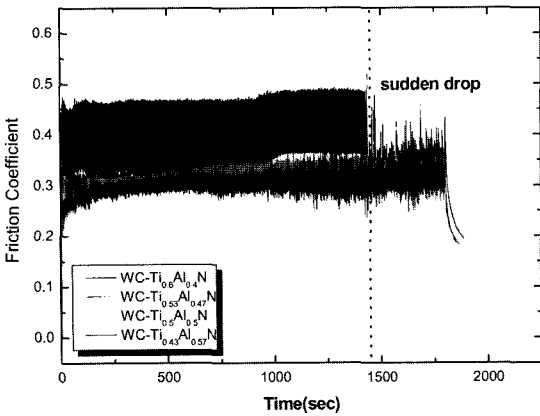


Fig. 6. Friction coefficient during sliding time.

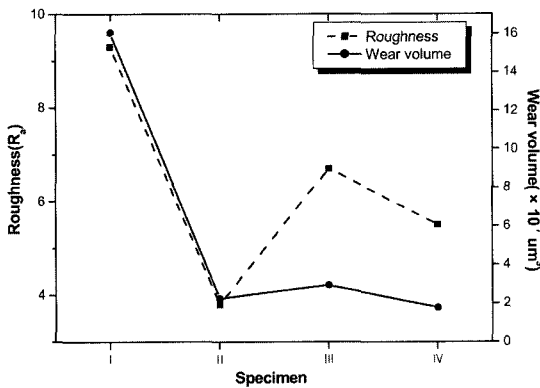


Fig. 7. Comparison of wear volume and roughness.

가하고, 회전시간이 1,400초까지 0.39의 최대값을 갖는다. 이것은 표면과의 마멸이 진행되면서 코팅된 표면과 상대재와의 마찰력이 증가하였기 때문이라고 사료된다. 표면조도가 거친 WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N 코팅에서 거친 표면은 한 점에 걸리는 국부적인 압력을 증가시키므로 소성변형을 일으키는 중요한 요인으로 작용한다[9]. 이것은 거친 점과 재료의 변형이 진행되는 부분 사이에서 연결의 형태를 나타낸다. 회전시간 1,400초까지 값은 0.39로 안정된 값을 유지하다가 갑자기 값이 0.3으로 떨어졌으며 일정하게 유지되었다. 마찰 계수의 감소는 시험 개시 때와는 다른 표면의 변화에 기인한 것으로 사료된다. Table 4에서 보여주는 것처럼 WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N 코팅에서 상대재의 마멸된 지름은 다른 것들에 비해서 넓게 나타났다. 낮은 마멸면적을 갖는 WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N 코팅은 우수한 마멸 저항특성을 가진다. Table 4는 마멸의 지름과 시험에 사용된 상대재 볼의

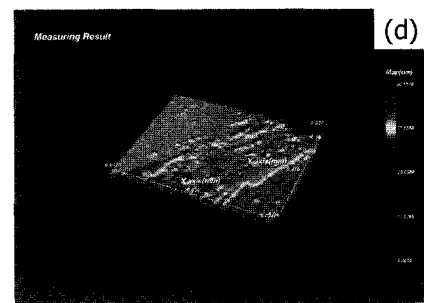
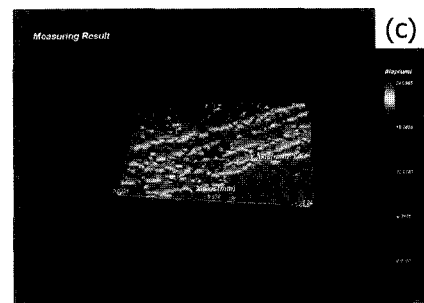
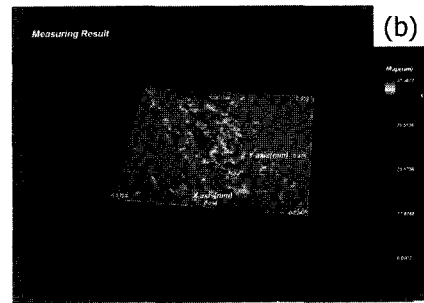
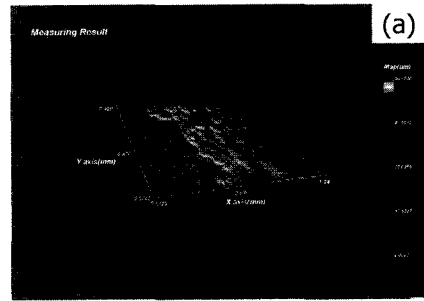


Fig. 8. Surface morphologies of wear track region after wear tests.

마멸 면적을 산출하여 비교하였다.

Fig. 7에 다층박막의 표면조도에 따른 상대재 볼의 마멸량을 비교하여 나타내었으며 대체적으로 Al성분의 증가와 코팅 표면 조도가 감소함에 따라 감소하였다.

Fig. 8은 다층박막의 마멸시험 후 표면의 마멸된 상태를 NANO SCAN으로 관찰한 것이다. Fig. 8에서

보는 바와 같이 마멸 트랙을 중심으로 산화물이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 마멸로 인해 상대재인 볼로부터 전이된 산화물 층이라고 사료된다. 이는 윤활막으로서의 역할을 하게 된다. 특히, Fig. 8(a)는 다른 시편에 비해 좁은 범위의 산화물이 형성되어 있다. Fig. 9는 WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N의 마멸된 부위 중 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 코팅 표면의 droplet이 변형된 모습을 확인할 수 있었다. 이런 부스러기(debris)는 제 2차적인 마멸을 가속시키게 된다. 마멸입자는 회전하는 상대재 볼의 하단부를 더욱 손상시키게 된다. 따라서 코팅된 표면의 droplet과 같은 결합은 상대재와의 접촉 면적을 증가시켜 국부적인 응력증가와 마멸량을 증가시키는 주요인으로 작용하게 된다(Fig. 9(a)).

코팅된 표면에서 마멸로 발생된 부스러기를 EDS로 분석한 결과, Al, Fe 등의 산화물이 되었다(Fig. 9(b)) [10-12].

EDS 분석을 통해 대부분의 산화물이 Al₂O₃로 구성되어 있음을 예측할 수 있다. WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N 코팅을 제외한 모든 표면에서 두터운 산화막을 형성하였다. 이

는 윤활막으로서의 역할을 하기 때문에 마멸특성을 향상시키게 된다.

4. 결 론

1) WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N 코팅의 기공율은 다른 코팅에 비해 상대적으로 높다. Al성분의 증가는 기공율을 상당히 감소시킨다. 이런 이유는 소성변형에 대해 보다 저항성을 갖는 밀집구조에 의한 결과이고, 경도와 점성이 증가한다.

2) WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N 코팅의 마찰계수는 높고, 마찰 면적에 대해서도 다른 것에 비해 상대적으로 높다. 접촉되어 있는 부분에서 강하게 마찰을 일으키기 쉬운 입자들의 상호작용이 증가하면서 높은 마찰계수를 갖는 결과를 낳았다.

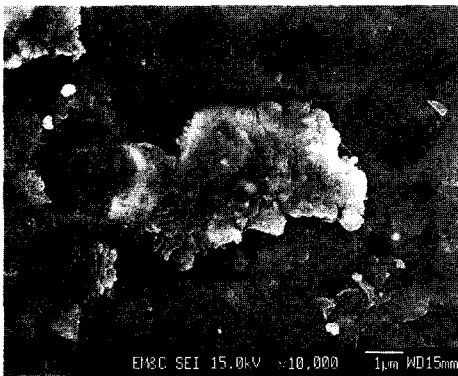
3) EDS 분석을 통해, WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N 코팅을 제외한 다른 코팅된 강의 표면에서 산화막이 형성되었고, 산화막이 비교적 연하기 때문에 마찰을 감소시킬 수 있다. WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅은 높은 밀착성을 가지고 낮은 표면조도와 기공성을 가질 때 최적의 마멸 저항성을 나타낸다.

후 기

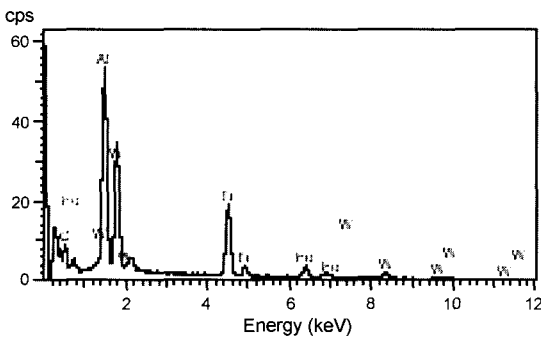
이 연구는 한국과학재단 산하 성균관대학교 플라즈마응용표면기술연구센터(CAPST)와 산업설비안전성평가연구센터(SAFE)의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고 문헌

1. Wiklund, U., Wanstrand, O., Larsson, M., and Hongmark, S., "Evaluation of new multilayered physical vapour deposition coatings in sliding contact," *Wear*, Vol. 236, No. 1-2, pp. 88-95, 1999.
2. Andersen, K.N., Bienk, E.J., Schweitz, K.O., Reitz, H., Chevallier, J., Kringhøj, P., Bøftiger, J., "Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123, No. 2-3, pp. 219-226, 2000.
3. Milton Ohring, "The Materials Science of Thin Films," *Academic Process*, London, p.574-579, 1991.
4. Sun, Y. and Bell, T., "Plasma surface engineering of low alloy steel," *Materials and Science Engineering A*, Vol. 140, pp. 419-434, 1991.



(a)



(b)

Fig. 9. EDS analysis.

5. Matthes, B., Broszeit, E., Aromaa, J., Ronkainen, H., Hannula, S.P., Leyland, A., and Matthews, A., "Corrosion performance of some titanium-based hard coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 49, No. 1-3, pp. 489-495, 1991.
6. U. Wiklund, O. Wanstrand, M. Larsson, and S. Hogmark, "Evaluation of new multilayered physical vapour deposition coatings in sliding contact," *Wear*, Vol. 236, No. 1-2, pp. 88-95, 1999.
7. Zum Gahr, K.H., *Tribology Series* 10, pp. 174-176, 1987.
8. Kim, H.G., Ahn, S.H., Lee, J.H., Kim, J.G., and Han, J.G., *한국표면공학회*, Vol. 36, No. 4, pp. 301-306, 2003.
9. Burakowski, T. and Wierzchon, T., "Surface Engineering of Metals," CRC, New York, p.140, 1999.
10. Larsson, M., Bromark, M., Hedenqvist, P., and Hogmark, S., "Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/NbN coatings," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 91, No. 1-2, pp. 43-49, 1997.
11. Kato, K., "Wear in relation to friction-a review," *Wear*, Vol. 241, pp. 151-157, 2000.
12. Stain, M.H., Fragiell, A., Bruhl, S.P., Feugeas, J.N., and Gomez, B.J., "Behavior of the pulsed ion nitrided AISI 4140 steel/CVD TiN coatings as tribological pair," *Thin Solid Films*, Vol. 377-378, pp. 650-656, 2000.