



탈기된 3.5 wt.% NaCl 용액 환경에서의 스테인리스 강에 증착된 CrN 박막의 Si 첨가에 따른 영향 평가

김우중*, 최윤석, 김정구, 이호영, 한전건

성균관대학교 신소재공학과

Effect of Si Addition on the Corrosion Resistance of CrN Coatings in a Deaerated 3.5 wt.% NaCl Solution

Woo-Jung Kim*, Yoon-Seok Choi, Jung-Gu Kim, Ho-Young Lee, Jeon-Gun Han

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University,
 300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon 440-746, Korea

(Received 16 July 2005 ; accepted 4 August 2005)

Abstract

CrSiN coatings of stepwise changing Si concentration were deposited on stainless steel by closed field unbalanced magnetron sputtering (CFUBM) system. Microstructure of the films due to the Si concentration is measured by XRD. The corrosion behavior of CrSiN coatings in deaerated 3.5% NaCl solution was investigated by potentiodynamic test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface analyses. The microstructure of CrSiN film depends on the Si concentration. When Si/(Cr+Si) was under 11.7%, preferred orientation is defined at CrN(220), CrN(311) and Cr₂N(111). The results of potentiodynamic polarization tests showed that the corrosion current density and porosity decreased with increasing Si/(Cr+Si) ratio. EIS measurements showed that the corrosion resistance of Si-bearing CrN was improved by phase transformation of the film, which leads to increase of pore resistance and charge transfer resistance. At the Si/(Cr+Si) ratio of 20, the Si-bearing CrN possesses the best corrosion resistance due to the highest pore resistance and charge transfer resistance.

Keywords : EIS, CrN, CrSiN, Si

1. 서 론

산업이 날이 갈수록 첨단화 되어가고 여러 분야가 눈부신 발전을 할수록 재료 가공을 위한 높은 경도와 내마모성 등의 성능을 가지는 절삭 공구나 금형의 수명 향상에 대한 절실한 필요성이 증가하고 있다. 그러나 이러한 성능을 한 종류의 재료로는 얻기가 힘들기 때문에 세라믹 보호 피막을 코팅하게 된다. 1960년에 W. Ruppert¹⁾가 최초로 초경 공구에 화학증착법으로 TiC 박막을 증착하여 절삭 공구의 내마모 코팅에 대한 특허를 출원한 것을 기

점으로, 1968년 독일의 Krupp-Widia사에서 화학증착법으로 TiC를 증착한 초경 공구를 시판하여 그 우수한 성능을 인정받아 TiC, TiN, TiCN, SiC 및 Al₂O₃ 등과 같은 세라믹 보호 피막을 증착하여 공구나 금형의 성능을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다²⁻⁴⁾. 특히 고온에서 사용되는 다이캐스팅용 금형이나, 피가공물과의 접촉부분이 극부적으로 수백도에 달하는 공구들은 높은 내마모성 뿐만 아니라 내산화성이 요구된다. CVD법이나 PVD법에 의해서 형성된 크롬질화물층은 마모저항성과 내산화성이 우수하여 공업적으로 많이 응용이 되고 있으나, 고온에서 장시간 사용시 산화에 대한 저항성에 한계가 있어 실용상 많은 어려움을 겪고 있다.

*Corresponding author. E-mail : kimjg@skku.ac.kr

Chromium nitrides(Cr-N)는 hexagonal 구조의 β -Cr₂N(a=4.759 Å, c=4.438 Å)과 cubic 구조의 CrN (a=4.149 Å)의 두 화학적 구조를 갖는 경질박막재료이다^{5,6)}. Chiba와 Omura⁷⁾에 의하면 PVD법으로 제조한 CrN박막은 TiN박막에 비해 높은 내마모성과 부식저항성을 갖는다고 보고하고 있다. 이와 같은 CrN박막의 증착에 있어서 큰 장점은 200~450°C와 같은 낮은 증착온도에 있으며⁸⁾, 낮은 증착온도로 인해 온도에 민감한 재료나 저융점 금속의 기계 부품 및 공구 등의 증착에 아주 적합하다고 볼 수 있다.

이런 박막에 Si를 첨가하여 조직을 변화시킴으로써 내식성과 고온에서의 내산화성을 더욱 향상시킬 것으로 기대할 수 있다. 이와 같은 사실은 TiN박막에 Si를 첨가함으로써 TiN박막은 마이크로 구조의 미세구조를 형성하고 비정질의 SiN을 형성하여 기계적 성능⁹⁾과 800°C 이상 온도에서의¹⁰⁾ 내산화성을 향상시켜 준다는 보고에서 확인할 수 있다^{11,12)}.

본 연구에서는 절삭공구와 열간금형으로 사용되는 STS 316L에 CFUBM(Closed field unbalanced magnetron sputtering system) 장치를 이용하여 CrSiN 박막을 증착시켜, Si의 첨가량에 대한 내식성을 동전위 분극시험 및 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 이용하여 규명하였으며, 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용한 표면분석을 통하여 표면의 변화를 조사하였다.

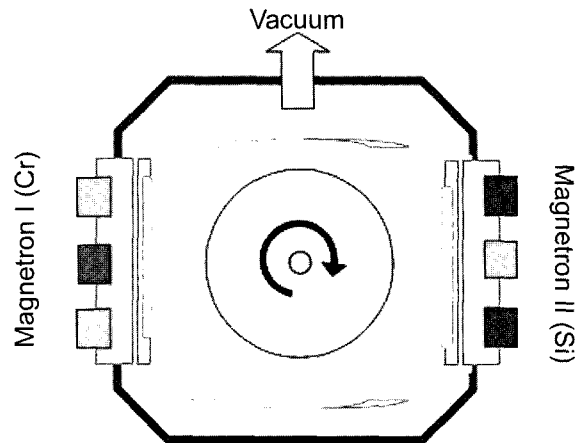
2. 실험 방법

2.1 시편 준비

본 연구에 사용된 모재는 기계구조용 부품 및 공구강 등 상업적으로 널리 사용되는 STS 316L이다. 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 그림 1과 같이 6개의 음극아크 원으로 구성되어 있고 3개의 Cr, 3개의 Si의 타겟을 사용하였다. 균일한 다층박막을 합성하기 위해 챔버내부 시편을 부착한 고정대는 지그(jig)를 통해 일정한 속도로 회전하도록 하였다.

본 연구에 사용된 시편은 Cr 타겟에 인가되는 전압과 전류를 일정하게 유지하고 Si 타겟의 전류(0.4, 0.8, 1.2A)를 변화시키면서 총 4종류의 시편 CrN, CrSiN (Si/Cr+Si: 3.7), CrSiN (Si/Cr+Si: 11.7), CrSiN (Si /Cr+Si: 20)을 합성하였다. 모재와 박막



Schematic diagram of CFUBM

Fig. 1. Schematic diagram of the CFUBM for CrN coating deposition.

Table 1. Main deposition conditions

Deposition Parameters	Condition
Base pressure	0.003 Pa
Air pressure	0.1 Pa
Working pressure	0.3 Pa
Target power density	Cr: 20 W/cm ² Si: 0.38 – 17.8 W/cm ²
Jig rotation speed	16 rpm
Distance between Substrate and target	100 mm
Substrate bias voltage	-100 V
Interlayer	Cr (-400 V)
Substrate	STS 316L

사이의 밀착력을 향상시키기 위해 시편에 바이어스 전압을 -100 V 인가한 상태에서 표면에 Ti 이온세정을 5분간 실시하고 약 100 nm의 두께로 Cr/CrN 중간층(interlayer)을 합성하였다. 증착된 박막의 두께는 2.1 μm로 유지하였고, 구체적인 실험 공정은 표 1에 나타나 있다. 합성된 박막의 결정구조는 XRD를 이용하여 분석하였다.

2.2 전기화학적 특성 평가

합성된 박막 CrSiN의 Si 함량에 따른 전기화학적 특성을 비교 분석하기 위해 다음과 같은 전기화학 시험을 수행하였다. 모든 전기화학적 시험은 PYREX 1,000 ml 부식 cell에 3전극 시스템을 구성하고 전기화학장치와 연결하였다. 시험 시편은 작업전극(working electrode)과 연결하였고, 시험중에 불활성으로 반응에 대한 촉매역할을 하는 상대전극(counter electrode)은 고순도 탄소봉을 사용하였으며, 기준전

극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode ; SCE)을 사용하였다.

모든 시편은 노출면적을 1 cm²로 일정하게 유지 시킨 후 나머지 부분은 틈부식을 억제하기 위해 밀착성이 좋은 실리콘 본드로 페인팅 하였다. 시험 용액으로는 3.5 wt.% NaCl을 사용하였고, 용존 산소를 제거하기 위하여 시험전 순수한 N₂ 가스로 1시간 동안 탈기한 후 상온에서 실행하였다.

동전위 분극시험은 분극시험에 앞서 개방 회로 전위(open-circuit potential)를 측정하였으며 개방 회로 전위의 안정화에 소요된 시간은 3시간이었다. 이를 근거로 동전위 분극시험은 부식전위의 안정화를 위해 3시간 정도 침지후 0.166 mV/sec의 속도로 개방 회로 전위 아래 250 mV에서 1600 mV까지 전위를 변화시키며 이에 대한 부식전류밀도의 변화를 관찰하였다. 시험은 EG&G 273A Potentiostat장비를 이용하였다.

전기화학적 임피던스 분광시험은 EG&G VMP2 Potentiostat장비를 통하여 개방회로전위(OCP)에서 실행되었다. 주파수 범위는 100 kHz에서 10 mHz까지 실행하였으며 진폭은 ±20 mV의 값으로 하였다. 측정된 실험결과는 Zsimpwin 프로그램으로 등가회로(equivalent circuit)를 구성하고 시뮬레이션(simulation)을 행함으로써 정량적인 데이터를 산출하였다.

2.3 표면 분석

전기화학적시험을 통한 표면의 변화를 확인하기 위하여 SEM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 결정구조 분석

그림 2는 Si 함량의 변화에 따른 CrSiN 박막의 X선 회절을 나타내었다. 단일 CrN 박막과 Si/(Cr+Si)가 11.7%인 CrSiN 박막에서는 CrN(220), CrN(311), Cr₂N(111)의 피크가 주 피크로 나타난다. 그러나 Si 함량이 증가하여 Si/(Cr+Si)가 20%가 되면, 주 피크가 Cr₂N(111)에서 CrN(200)으로 변화하게 되는데, 이는 Si 함량 증가에 따라 상변태가 일어났음을 의미한다¹³⁾. 또한 Cr₂N(111) 피크는 회절 피크의 강도 감소와 퍼짐 현상이 관찰되었다. 문헌에 따르면 X선 회절피크의 퍼짐 현상이 나타나는 원인은 현재 3가지로 알려져 있는데, 미세한 결정립의 크기, 불균일한 스트레인, 그리고 적층결함 등이며¹⁴⁾, 위와 같은 내용으로 박막의 XRD peak를 분석한 결과, Si 함량의 변화에 따라 합성된 CrSiN 박막의 CrN 상은 Cr₂N(111) 형태의 다결정체로 존재하며 박막내의 Si 함량이 증가함에 따라 Cr₂N(111)은 상변태에 의해 CrN(200)으로 변화하는 것으로 예측할 수 있다. 또한 Si₃N₄의 피크는 발견되지 않은 것으로 보아 비정질 형태로 존재하는 것으로 여겨진다¹⁵⁾.

3.2 전기화학적 특성 분석

표 2와 그림 3은 동전위 분극시험 결과를 나타낸 것이다. 동전위 분극시험 곡선으로부터 CrN 및 CrSiN 박막의 양극 곡선은 약 1000 mV까지 모재에 비해 낮은 전류밀도를 나타내고 있다. 이는 CrN

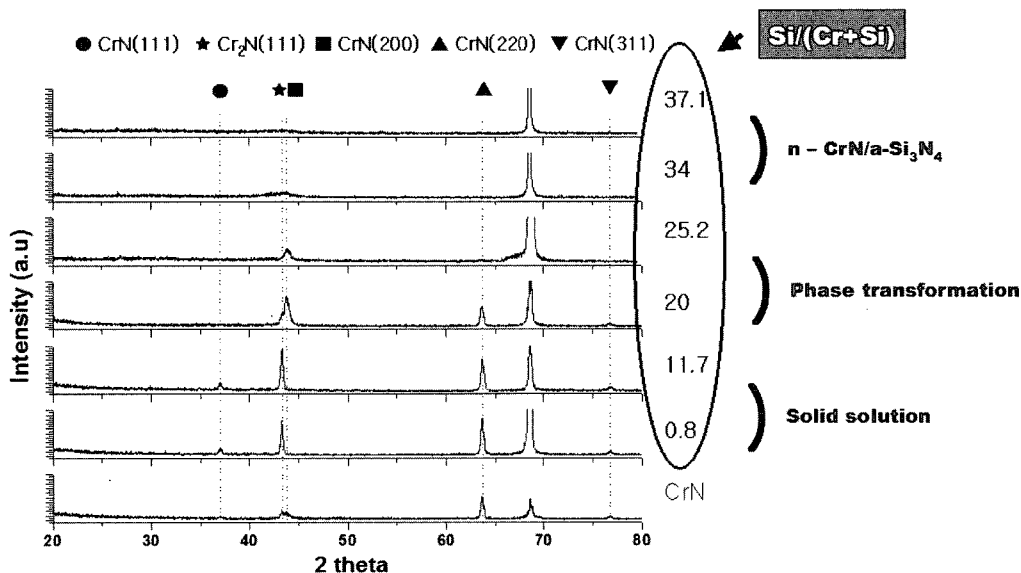


Fig. 2. XRD patterns of CrSiN films with various Si concentration.

Table 2. Results of potentiodynamic polarization tests

Specimen	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm ²)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	R_p ($\times 10^3 \Omega\text{cm}^2$)	Porosity
Substrate	-114.6	249.3	0.1285	0.1868	132.7	-
CrN	-155.9	54.90	0.3853	0.0668	450.7	0.2301
CrSiN (Si/Cr+Si : 3.7)	-67.33	30.25	0.2925	0.0904	992.5	0.0922
CrSiN (Si/Cr+Si : 11.7)	-91.44	2.651	0.1985	0.0644	7975.7	0.0127
CrSiN (Si/Cr+Si : 20)	-172.7	0.0845	0.4963	0.0281	136793	0.0031

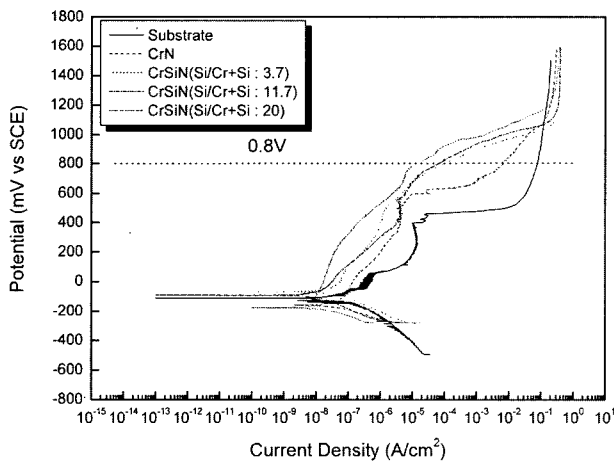


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves in deaerated 3.5% NaCl solution.

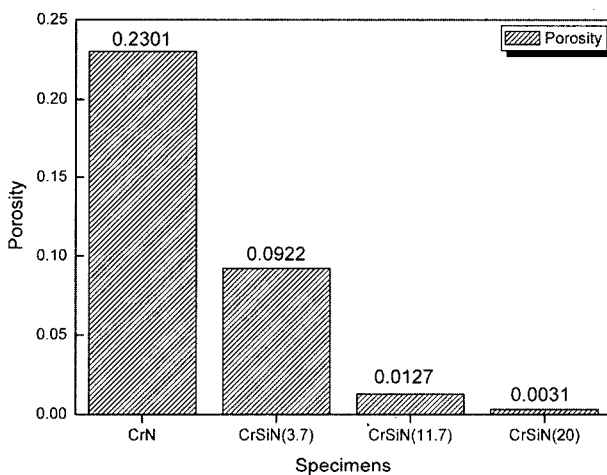


Fig. 4. Comparison of porosity for the coatings.

및 CrSiN 박막이 모재의 부식반응에 대한 보호 역할을 함을 알 수 있다. 특히 CrSiN (Si/Cr+Si: 20) 박막이 가장 낮은 전류밀도를 나타내고 있으며 표 2에서와 같이 부식전류밀도도 가장 낮은 값을 보이고 있다.

동전위 분극시험에서 산출한 분극저항(R_p)을 이용해서 기공율을 구하였다. 산출된 기공율을 표 2와 그림 4에 나타내었다. 코팅을 통한 표면처리의 주요 문제점은 증착 전, 후에 기공(pore)이나 편홀

(pinhole) 등이 존재한다는 것이다. 기공은 박막의 특성을 저하시키고 모재와 코팅층 사이의 계면 결합력을 떨어뜨린다. 그러므로 모재와 코팅 사이의 밀착력이 저하되어 물과 이온들이 쉽게 이동할 수 있는 통로 역할을 한다. 코팅층이 갖는 기공율은 전기화학적 방법을 이용해서 정량적으로 구할 수 있다. 전기화학적 측정을 통해 A. Matthews가 제안한 식 (1)을 적용하여 기공율(porosity, F)을 평가하였다¹⁶⁾.

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

여기서, F는 전체 기공율, R_{pm} 는 모재의 분극저항, R_p 는 코팅된 시편의 분극저항을 나타낸다. ΔE_{corr} 는 모재와 코팅사이의 부식전위 차이를 나타내고 β_a 는 모재의 양극 Tafel 상수를 나타낸다. CrN 박막에 비해 CrSiN 박막의 기공율이 더 낮은 것을 알 수 있으며, 또한 Si 함량이 증가함에 따라 기공율이 감소한다. 이는 CrN 박막에 Si를 첨가함으로써 주상인 Cr₂N(111)의 결정립의 크기가 감소하게 되어 미세한 결정체를 형성하고 조밀한 구조의 박막이 형성되어 내식성이 향상된 결과로 사료된다.

Si 첨가에 따른 내식성의 차이를 정량적으로 평가하기 위해 정전위 분극시험과 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 행하였다. 정전위 시험은 인위적으로 박막 시편의 전기화학적 반응을 가속화시키기 위하여, 800 mV_{scc}의 전위를 1시간 동안 인가하였으며, 800 mV_{scc}의 인가전위의 선택은 그림 3의 동전위 분극곡선에서 CrN과 CrSiN 박막간의 양극전류 밀도의 차이가 크게 발생하는 영역인 500 mV_{scc}와 1000 mV_{scc} 사이에서 결정하였으며, EIS 측정은 정전위 시험 전후에 수행하여 가속화에 따른 전기화학적 거동을 비교하였다.

그림 5는 CrN과 CrSiN 박막을 각각 3시간 침지 후 EIS 측정을 통해 얻은 Nyquist plot을 나타낸 것이다. CrN과 CrSiN 박막시편 모두 높은 임피던스 값을 나타내며, 두 개의 반원 형태를 띠고 있어, 두 개의 계면 반응이 존재함을 예측할 수 있다. 그림

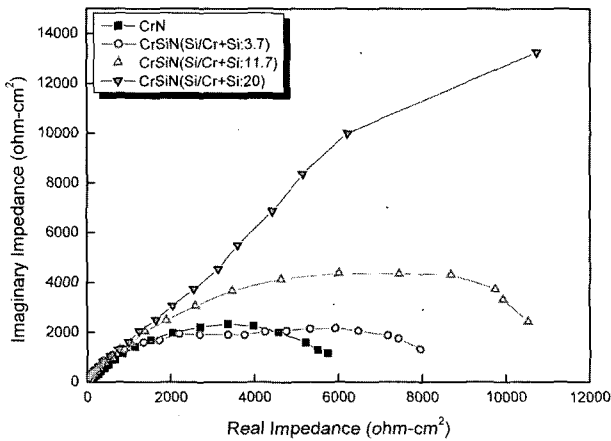


Fig. 5. Nyquist plot for specimens after 3 hours immersion (Before potentiostatic test).

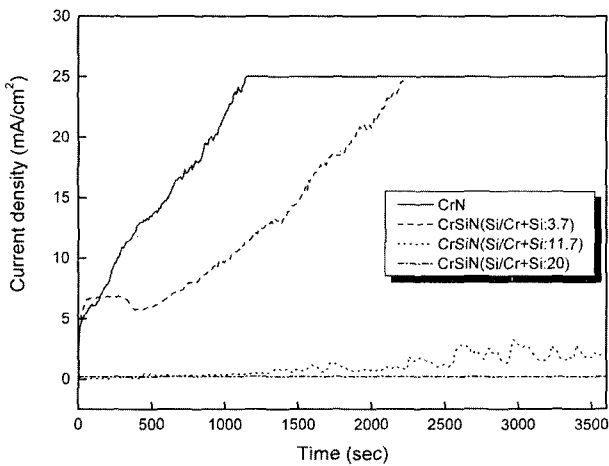


Fig. 6. Current density variation with time at a potential of 800 mV_{SCE}.

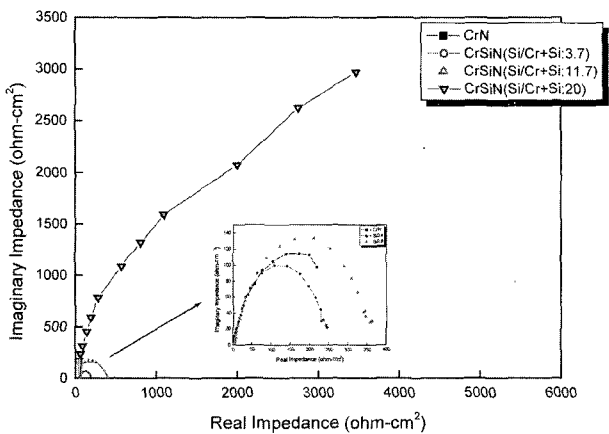


Fig. 7. Nyquist plot for specimens after potentiostatic test.

6은 800 mV_{SCE}의 정전위를 시편에 인가하였을 때의 전류밀도의 변화를 나타낸다. CrN시편과 CrSiN (Si/Cr+Si: 3.7) 시편, 그리고 CrSiN (Si/Cr+Si: 11.7) 시편은 인가전위에 의해 전류밀도가 증가하는 거동을

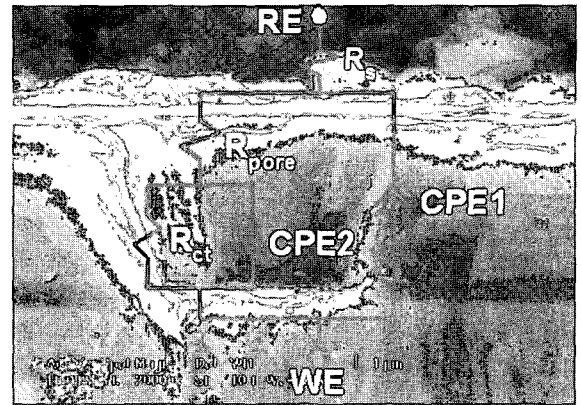


Fig. 8. Equivalent circuit for the CrN coating systems; WE : working electrode, RE : reference electrode.

보이나, 이에 반해 CrSiN (Si/Cr+Si: 20) 시편은 낮은 전류밀도를 나타내어 부식에 의한 손상이 크지 않음을 나타낸다. 정전위 시험 후 측정된 EIS 결과를 Nyquist plot 형태로 그림 7에 나타내었다. 정전위 인가 후 측정된 EIS 결과 역시 두 개의 반원 형태를 띠고 있으며, 모든 시편이 정전위 인가 전의 결과에 비해 Nyquist plot의 반원 크기가 크게 감소한 것을 알 수 있다. 그러나 CrSiN (Si/Cr+Si: 20) 시편은 다른 시편에 비해 상대적으로 큰 반원의 크기를 나타내어 정전위 인가에 따른 부식손상이 적은 것을 알 수 있다.

EIS 측정 결과에 대한 정량적인 비교를 위하여 그림 8과 같은 전기화학적 등가회로를 사용하여 데이터를 분석하였다. 전기화학적 등가회로는 용액 저항인 R_s , 각 계면에서의 커패시턴스인 CPE1과 CPE2, 박막층의 저항인 R_{pore} 그리고 모재 표면에서의 전하이동저항인 R_{ct} 로 구성되어 있다. 표 3에는 이와 같은 전기화학적 등가회로를 통한 데이터 분석에 따른 각 인자들의 값을 나타내었으며, 그림 9에는 정전위 인가 전후의 저항 성분의 변화를 나타내었다. 그림 9에서 알 수 있듯이, 정전위 인가에 따라 모든 시편의 박막 저항 및 전하이동저항이 모두 감소한다. 특히 CrN, CrSiN (Si/Cr+Si: 3.7), CrSiN (Si/Cr+Si: 11.7) 시편은 정전위 시험 전에는 각각의 값에 차이가 존재하였지만, 정전위 시험 후에는 모두 유사한 박막 저항과 전하이동저항 값을 나타내어 부식반응 가속화에 따른 Si의 효과를 찾아볼 수 없다. 그러나 CrSiN (Si/Cr+Si: 20) 시편의 경우에는 다른 시편에 비해 월등히 높은 박막 저항과 전하이동저항을 나타내어 CrN에 첨가된 Si이 내식성 향상에 큰 영향을 미친 것으로 사료된다.

그림 10은 정전위 시험 후 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. CrSiN (Si/Cr+Si: 20) 시

Table 3. Electrochemical parameters obtained by equivalent circuit simulation

		R_s (ohm-cm ²)	CPE1		R_{pore} (ohm-cm ²)	CPE2		R_{ct} (ohm-cm ²)
			CPE1 (*10 ⁻³ F/cm ²)	n (0~1)		CPE2 (*10 ⁻³ F/cm ²)	n (0~1)	
Before potentiostatic test	CrN	3.271	200.5	0.906	1238	1.859	1	4924
	CrSiN (Si/Cr+Si : 3.7)	3.948	77.72	0.8838	2876	0.7781	0.6744	5033
	CrSiN (Si/Cr+Si : 11.7)	5.177	59.92	0.9144	2763	0.6254	0.7272	9469
	CrSiN (Si/Cr+Si : 20)	3.072	45.34	0.8469	1878	0.3634	0.4915	17090
After potentiostatic test	CrN	3.33	8580	0.887	67.05	1482	0.5282	185.2
	CrSiN (Si/Cr+Si : 3.7)	3.222	901	1	36.3	919.8	0.813	193.5
	CrSiN (Si/Cr+Si : 11.7)	4.079	531.5	0.8859	33.42	966.4	0.7593	288
	CrSiN (Si/Cr+Si : 20)	5.107	152.7	0.8953	466.6	146.5	1	4479

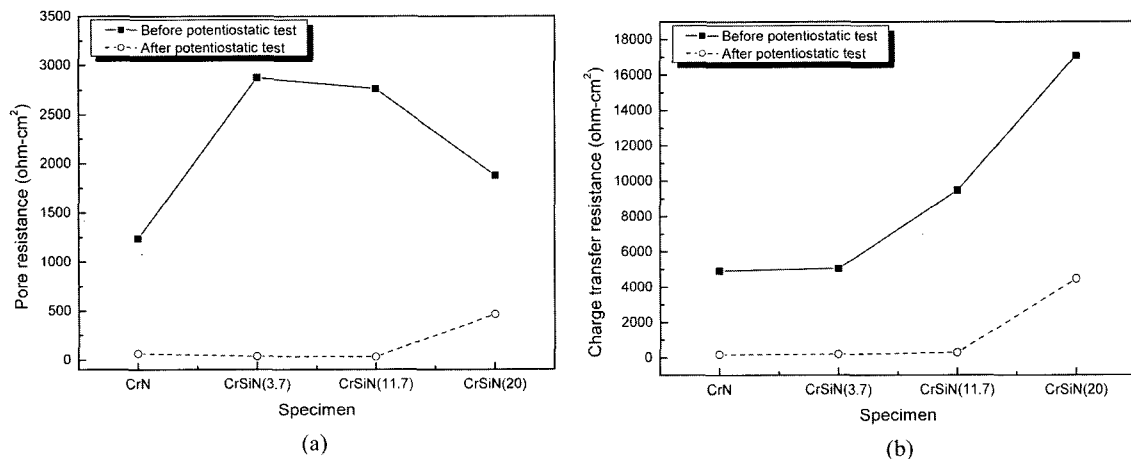


Fig. 9. Variation of resistance parameters with adding Si: (a) pore resistance, (b) charge transfer resistance.

편을 제외하고는 모두 부식반응에 의해 박막이 심하게 부식되어 일부분 박리가 일어난 것을 알 수 있다. 즉, 이상의 전기화학시험과 표면분석을 통해 CrN에 Si를 첨가하는 경우, Si/(Cr+Si)가 20%인 박막에서만 내식성의 향상을 관찰할 수 있었다. 이는 Si/(Cr+Si)가 20%를 넘게 되면 주상인 Cr₂N(111)의 결정립의 크기가 감소하여 조밀한 구조의 박막을 형성하고, Cr₂N(111)에 비해 상대적으로 내식성이 우수한 CrN(200)의 구조¹⁷⁾로 상변태가 일어나기 때문이다.

4. 결 론

1) 박막의 XRD 분석 결과, Si 함량의 변화에 따라 합성된 CrSiN 박막의 CrN 상은 Cr₂N(111) 형태의 다결정체로 존재하며 박막내의 Si 함량이 증가

함에 따라 Cr₂N(111)은 상변태에 의해 CrN(200)으로 변화한다. 또한 Si₃N₄의 피크는 발견되지 않은 것으로 보아 비정질 형태로 존재하는 것으로 여겨진다.

2) 동전위 분극시험의 결과로부터 Si가 첨가됨으로 주상인 Cr₂N(111)의 피크가 감소하게 되어 미세한 결정체를 형성하고 조밀한 구조의 박막이 형성되어 내식성이 대부분 향상되었음을 알 수 있었다. 특히 CrSiN (Si/Cr+Si: 20) 박막은 치밀한 미세조직으로 인해 가장 낮은 기공율과 부식전류밀도(i_{cor})를 나타내었다.

3) 임피던스 분광시험의 결과로부터 CrSiN (Si/Cr+Si: 20) 박막이 Si 함량에 따른 내식성의 향상을 나타내었다. 이는 Si/(Cr+Si)가 20%를 넘게 되면 박막은 조밀한 구조를 형성하고, 내식성이 우수한 구조로 상변태가 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

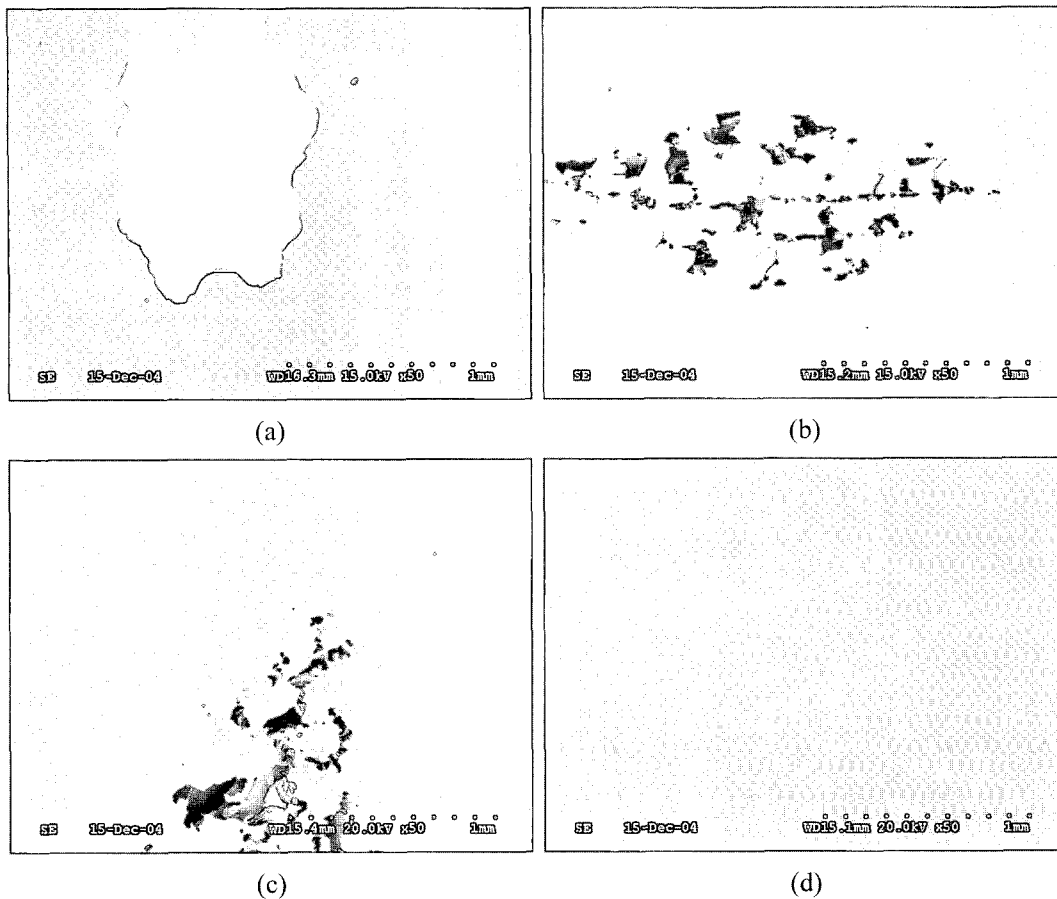


Fig. 10. SEM images showing surface morphologies of CrN coatings after potentiostatic and EIS; (a) CrN, (b) CrSiN(Si/Cr+Si: 3.7), (c) CrSiN(Si/Cr+Si: 11.7), (d) CrSiN(Si/Cr+Si: 20).

후 기

본 연구는 한국과학재단 산하 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Ruppert, U. S. Patent 2962388.
2. C. Lee, Thin Solid Films, 86 (1981) 64.
3. T. Hale, Int. Machine Tool Show Technical Conf., (1982).
4. H. Yoshihara, Thin Solid Films, 76 (1981) 1.
5. K. Kashiwagi, K. Kobayashi, A. Masuyama, Y. Murayama, J. Vac. Sci. Technol. A, 4 (1986) 210.
6. G. V. Samsonov, High-Temperature Materials, Properties Index, Plenum, New York (1964).
7. Y. Chiba, T. Omura, H. Ichimura, J. Mater. Res., 8 (1993) 1109.
8. W. D. Münz, J. Göbel, Surf. Eng., 3 (1987) 47.
9. K. H. Kim, S. R. Choi, S. Y. Yoon, Surf. Coat. Technol., 298 (2002) 243.
10. J. B. Choi, K. Cho, M. H. Lee, K. H. Kim, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 365-370.
11. S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiorich, Li Schzhi, J. Dian, Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 394-401.
12. S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films 268 (1995) 64.
13. H. Y. Lee, W. S. Jung, J. G. Han, S. M. Seo, J. H. Kim, Y. H. Bae, Surf. Coat. Technol., to be published (2005).
14. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, 2 (1978) 286.
15. S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64.
16. B. Matthes, E. Brozeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S. P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, Surf. Coat. Technol., 49, 489 (1991).
17. S. H. Ahn, Y. S. Choi, J. G. Kim, J. G. Han, Surf. Coat. Technol., 150 (2002) 319.