

< 논문 >

모재의 재질 및 질화층 형성에 따른 Arc PVD 코팅의 접합특성 평가

이정민* · 전성진* · 고대철** · 김병민†
(2005년 10월 20일 접수, 2006년 7월 13일 심사완료)

Evaluation of Adhesion Properties of Arc PVD Coatings on Non-Nitrided and Nitrided Various Substrates

Lee Jung Min, Jun Sung Jin, Ko Dae Cheol and Kim Byung Min

Key Words : Arc PVD Coating(아크 PVD 코팅), Scratch Test(스크래치 테스트), Nitride(질화처리), Tool Steel(금형강)

Abstract

This paper was designed to assess the adhesive properties of hard coatings on non-nitrided and nitrided various tool steels. Estimations of adhesion were done to scratch test which is mainly used in hard coating. The critical load(L_c) between coating and substrate is defined through analysis of frictional load vs. normal load curve, signals of acoustic emission and optical observations. Coatings employed in this study are TiN, CrN and TiAlN, tools as substrates are STD11, STD61 and SKH51. It was classified to substrates with/without intermediate nitrided layer and hard coatings on substrate were deposited by arc PVD. Results showed that harder substrates and coatings give higher values of critical loads.

1. 서론

최근 금형의 내마모성 및 수명 향상을 위해 다양한 경질 박막 코팅들이 개발되어 사용되고 있다. 일반적으로 경질 박막은 작업물과 금형 사이의 마찰을 감소시키며 상호 확산의 방지 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 현재 박막 코팅의 실질적인 적용에 있어서 가장 큰 문제점은 금형과 박막 사이의 접합특성 문제이다. 특히 막의 박리는 금형 수명에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 박막의 접합특성 향상에 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 경질 박막은 높은 경도와 고온에서의 안정성, 내산화성 뿐만 아니라 모재와의 우수한 접합특성도 함께 요구된다.⁽¹⁻⁷⁾

TiN, TiAlN 과 같이 높은 접합특성을 갖는 고경도 박막 코팅은 일반적으로 스크래치 시험을 통해 접합특성을 평가할 수 있다. 스크래치 시험은 압입자의 하중인가속도 및 스크래치 속도에 대한 인출하중과 코팅층이 파괴될 때 발생하는 음향신호, 파괴된 표면의 광학현미경 관찰을 통해 박막이 파괴되는 임계하중(Critical load: L_c)을 구할 수 있다. 그러나 시험 결과는 시험자의 숙련도 및 장비의 제약에 따라 값이 변할 수 있기 때문에 임계하중은 박막 코팅의 접합특성에 관한 반정량적인 값을 의미하는 것으로 해석되고 있다.⁽¹⁾

선행 연구 결과를 살펴보면 스크래치 시험에서 박막 코팅의 파괴 모드는 크게 세가지 범주^(2,3)로 구분하였다. 첫 번째는 두께방향 크랙(Through-thickness cracking)으로 이것은 압입자 뒤에서 발생하는 인장 크랙(Tensile cracking)과 코팅이 스크래치 트랙 내에서 구부러져 나타나는 등각 크랙(Conformal cracking)으로 구분된다. 두 번째는 스포레이션(Spallation)으로 이것은 압입자 앞에서 나타나는 압축 스포레이션(Compressive spallation)과 좌

† 책임저자, 회원, 부산대학교 정밀정형 및 금형가공연구소
E-mail : bmkim@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-3074 FAX : (051)514-7640

* 부산대학교 대학원 정밀기계공학과

** 부산대학교 ILIC

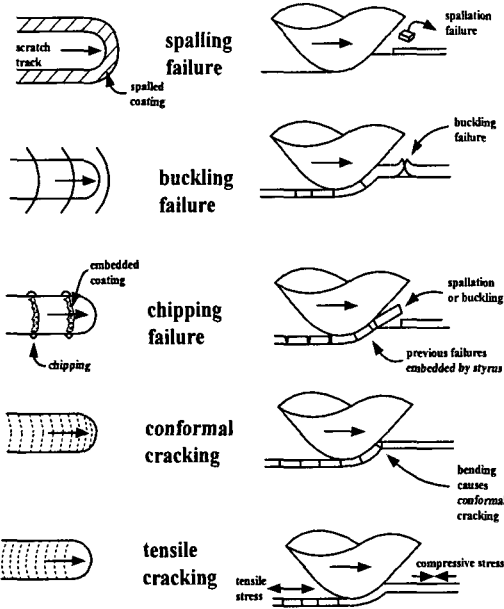


Fig. 1 Failure modes described by Burnett and rickerby

굴 스플레이션(Buckling spallation) 또한 인덴터 뒤에서 스플레이션에 의해 야기되는 탄성회복을 포함하고 있다. 세 번째는 코팅의 칩핑(Chipping)으로 스크래치 트랙 내에서 발생하는 측방향 크랙과 유사하며 트랙 주변에 코팅이 떨어져 나가는 것을 의미한다. Fig. 1은 스크래치 시험 후 스크래치 트랙 관찰을 통한 각 박막의 파괴 특성은 Burnett 과 Rickerby⁽⁴⁾에 의해 분류된 파괴모드를 나타낸 것이다. 본 논문에서 스크래치 시험 후 박막 코팅의 파괴 모드는 Fig. 1를 기초로 분석되었다.

본 논문은 스크래치 시험을 이용하여 다양한 종류의 모재 재료와 박막 코팅의 접합특성을 평가하기 위해 고안되었다. 특히 중간 질화층을 형성시킨 이중 박막(Duplex coating)과 단층 박막(Single coating)의 접합특성 평가를 중점적으로 조사하였다. 모재로 사용되는 소재는 소성가공 분야에서 금형재료로 가장 널리 사용되는 냉, 열간 공구강과 절삭 공구강을 선택하였고 적용된 박막은 TiN과 CrN, TiAlN으로 하였다.

박막 코팅의 표면 기계적 특성은 비커스(Vickers) 경도 시험과 나노 인덴테이션 시험을 통해 평가되었다. 또한 나노 스크래치 시험을 통해 각 박막의 마찰계수를 측정하고 AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 표면 상태를 관찰하였다. 박막의 접합특성은 스크래치 시험을 이용하여 평가되었으며 시험 후, 스크래치 트랙의 광학현미경 관찰로써 모재 경도 변화에 따른 박막 코팅의 파괴 모드 특성을 평가하였다.

Table 1 Dimensions of substrates and conditions of gas nitriding treatment

	N2 Base gas nitriding	
	Temp.	500 °C
	Voltage	500V
	Gas ratio	N : H = 25L/hr : 25L
	Time	2hr

Table 2 Surface hardness(Hv=100gf) of substrates after and before gas nitriding treatment

Hardness	SKD11	SKD61	SKH5
Before	720	560	780
After	880	860	950
Thickness of nitrided layer	50 μm	60 μm	75 μm

Table 3 Deposition conditions of Arc PVD coatings

Items	Values
Base power	150V
Target current	70A
Substrate temperature	400 °C
N ₂ gas	200 SCCM
Deposition time	3 hr

2. 실험 방법

2.1 시편 준비 및 질화처리

본 연구에서 박막의 모재로 사용되는 시편은 STD11(HRc61), STD61(HRc53), SKH51(HRc64)이며 이들은 각각 지름 12 mm, 두께 6 mm의 디스크 형상으로 가공되었다. 제작된 시편은 1 μm 입자 크기의 다이아몬드 분말을 이용하여 표면 폴리싱되었고 표면의 유기물과 불순물을 제거하기 위해 에틸렌, 아세톤 용액속에서 10 분간 초음파 세척되었다. 각 시편의 질화층은 500 °C에서 2 시간 동안 가스 질화처리를 통해 이루어졌다. 시편의 치수와 질화처리 조건은 Table 1에 나타내었다. 또한 각 시편의 질화처리 전후 표면 경도값과 질화층 두께를 Table 2에 나타내었다. 모재의 표면 경도는 SKH51가 가장 높고 그 다음이 STD11, 61 순으로 나타났다. 전체적으로 질화처리 후 표면의 경도(Hv)는 재료에 따라 150~300 정도 상승하였다.

2.2 증착 실험

박막 증착은 Table 2에서와 같이 질화층이 형성된 재료를 포함하여 총 6개의 모재에 대해 수행되었다. 박막은 금형 및 절삭공구에 가장 널리 이용되는 TiN과 CrN, TiAlN으로 선택하였으며 아크 이온 증착법(Arc ion plating)을 이용하여 박막을 생성하였다. Table 3에 증착 조건을 나타내었다.

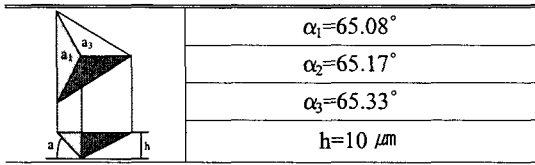


Fig. 2 Shape of Berkovich indenter

Table 4 Conditions of nano-scratch test

Conditions	Value
Surface Approach Sensitivity	30%
Surface Approach Velocity	10nm/sec
Poisson's Ratio of Specimen	0.3
Humidity	31% ~ 41%

Table 5 Hardness(Hv=100gf) of TiN, CrN and TiAlN coatings on various substrates

	TiN	CrN	TiAlN
Coating thickness	2~3 μm	5 μm	3~4 μm
STD11	Nitrated	1880	2027
	Non-nitrated	1573	1793
STD61	Nitrated	1994	1842
	Non-nitrated	1600	1586
SKH51	Nitrated	2589	2714
	Non-nitrated	2041	2260

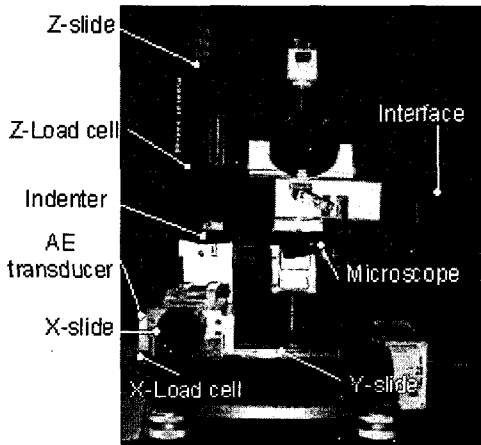


Fig. 3 The scratch test system

2.3 경도 시험과 나노 스크래치 시험

박막 코팅의 경도 측정은 Matsuzawa 사의 비커스 경도시험기와 MTS 사의 나노 인텐테이션 시험기를 이용하여 측정하였다. 비커스 경도 시험에서 하중은 100gf 이면 부하시간은 10 초로 하였다. 나노 인텐테이션 시험은 CSM(Continuous stiffness method) 방식을 이용하여 박막 두께의 10%까지 압입하였으며 부하시간은 5 초로 하였다.

또한 모재의 영향없이 순수한 박막의 마찰 특성을 평가하기 위해 나노 스크래치 시험을 수행하였다. 시험 조건은 박막 표면에 40mN의 수직 하중을 부가하여 0.01 μm/s의 속도로 총 0.6 μm를 스크래치 하였다. 사용된 압입자는 베르코비치(Berkovich) 압입자이며 스크래치 방향은 압입자의 세 꼭지점 중 하나를 선택하였다. Fig. 2에 베르코비치 압입자의 형상을 나타내었으며 Table 4에 나노 스크래치 시험 조건을 나타내었다.

2.4 스크래치 시험(접합특성 평가)

접합특성은 CSEM사의 스크래치 시험기를 이용하여 측정하였다. 이 시험기는 록크웰 C 다이아몬드(반경:200 μm) 압입자를 사용하며 압입자를 시편 표면에 일정한 속도로 이동시키면서 선형적으로 수직하중을 증가시키는 방식이다.

일반적으로 박막의 접합특성은 박막이 파괴될 때의 임계하중으로 정의하며 그 평가 방법은 매우 복잡하고 다양하다. 본 연구에서는 선행 연구 결과를 기초로 하여 포괄적인 관점에서 접근하였다. 우선적으로 하중증가에 따른 인출 하중 곡선의 변곡점을 기준으로 판단하며, 그 판단 기준이 모호할 경우, 박막이 파손될 때 발생하는 음향신호와 스크래치 트랙(Scratch track)의 광학 현미경 관찰을 통해서 추가적으로 평가되었다.⁽⁸⁻¹¹⁾ Fig. 3은 박막의 접합특성 평가에 사용된 스크래치 시험기를 나타낸 것이다.

스크래치 시험 조건은 하중인가속도>Loading rate)를 100N/min, 스크래치 속도>Scratching speed)를 0.20 mm/s로 설정하고 총 10 mm를 스크래치 하였다. 음향 신호는 외부하중이 작용할 때 코팅 내부 크랙에 의해 생성되는 탄성파>Elastic wave)로 20MHz 음향 트랜스듀서를 이용하여 측정하였다. 센서는 Fig. 2에서와 같이 시편 지그 바로 옆에 부착하였으며 노이즈를 제거하기 위해 0~30kHz의 장비 소음을 보정하여 음향신호를 추출하였다.

3. 실험 결과

3.1 경도 시험 및 나노 스크래치 시험 결과

Table 5는 각 박막의 두께와 비커스 경도 값을 나타낸 것이다. 결과는 모재의 표면 경도가 높을수록 박막의 표면 경도는 높게 나타났다. 특히 질화층 위에 증착된 이중 박막은 단층 박막에 비해 높은 경도값을 나타내었는데, 이것은 중간의 질화층이 박막에 가해진 압입자의 하중을 지지하는 역할을 하기 때문이라 판단된다.^(1,3)

Table 6 은 나노 인덴테이션 시험 결과로써 각 박막의 나노 경도값과 탄성계수 값을 나타낸 것이다. 나노 경도와 탄성계수는 TiAlN 이 가장 높으며 그 다음으로 TiN, CrN 순으로 높게 나타났다. 특히 모재의 경도 특성을 배제하였기 때문에 모재의 질화처리 유무와 종류에 상관없이 같은 박막의 종류일 경우 동일한 경도와 마찰계수 값을 가졌다.

특히 TiN 의 경우 알려진 비커스 경도 값은 2000 ~ 2200 이지만 본 시험에서는 1500 ~ 2500 까지 모재의 재료 및 질화처리 유무에 따라 다양하게 변화하였다. 이러한 경향은 CrN, TiAlN 에서도 동일하게 나타났다. 경도 차이의 원인은 경도 시험시 박막의 경도보다 모재의 표면 경도가 시험 결과에 더욱 크게 반영된 것으로 판단된다. 특히 질화처리된 SKH51 의 박막 코팅은 질화처리되지 않은 STD11 의 박막보다 약 1000 정도 높게 나타났다. 이러한 결과는 실제 공정 적용시 박막의 마모 및 마찰이 모재의 경도에 크게 의존한다는 것을 의미한다. 박막의 경우, TiAlN 의 경도가 가장 크며 TiN 과 CrN 은 서로 유사한 값을 가졌다

Fig. 4 는 나노 스크래치 시험 후 각 박막의 마찰계수와 표면 AFM 사진 그리고 스크래치 단면 형상을 나타낸 것이다. 시험 결과는 박막의 경도가 높을수록 마찰계수가 감소하는 것으로 나타났다. CrN 과 TiAlN 의 경우, 아크 이온 플레이팅 증착법의 특성상 박막 표면에 다량의 불순물들이 발견되었으며, 이로 인해 정확한 파일업(Pile-up)량과 압입자의 접촉면적을 측정하기 어려웠다. 따라서 스크래치 단면 형상은 Fig. 4 와 같이 파일업이 예

측되는 부분(최고점)를 꼭지점으로 하는 직각 삼각형 형상으로 정의하였다. 삼각형의 면적은 스크래치 압입자의 접촉면적과 비례한다. 따라서 마찰계수가 낮고 표면 경도와 탄성계수가 높을수록 압입자의 접촉면적은 작아짐을 확인할 수 있었다.

3.2 접합특성 실험 결과

Fig. 5 는 STD11 상의 TiN 박막에 관한 스크래치 트래크와 하중 증가에 따른 인출하중 및 음향신호 곡선을 나타낸 것이다. STD11 상에서 이층 박막(TiN + nitrided layer)의 임계하중은 80.8N 이고 단층 박막(TiN)은 59.8N 이다. 결과는 이층 박막이 단층 박막보다 높은 임계하중을 가지는 것으로 나타났다. 또한 박막(금색)과 모재(은색)의 색깔 구분이 명확하여 현미경 관찰이 용이하였다. 임계하중은 인출하중 곡선의 변곡과 현미경 관찰에서 모재가 확인되는 최초의 지점으로 정하였다. 트래크 관찰에서는 이층 및 단층 박막 모두 등각 크랙과 칩핑 결함이 나타났다.⁽¹¹⁻¹³⁾

Table 6 Nano-hardness and Elastic modulus of TiN, CrN and TiAlN coatings

Coating	TiN	CrN	TiAlN
Nano hardness(GPa)	3.5±0.1	1.6±0.1	4.5±0.2
Elastic modulus(GPa)	306.90~331.21	275.59~281.84	326.77~338.84

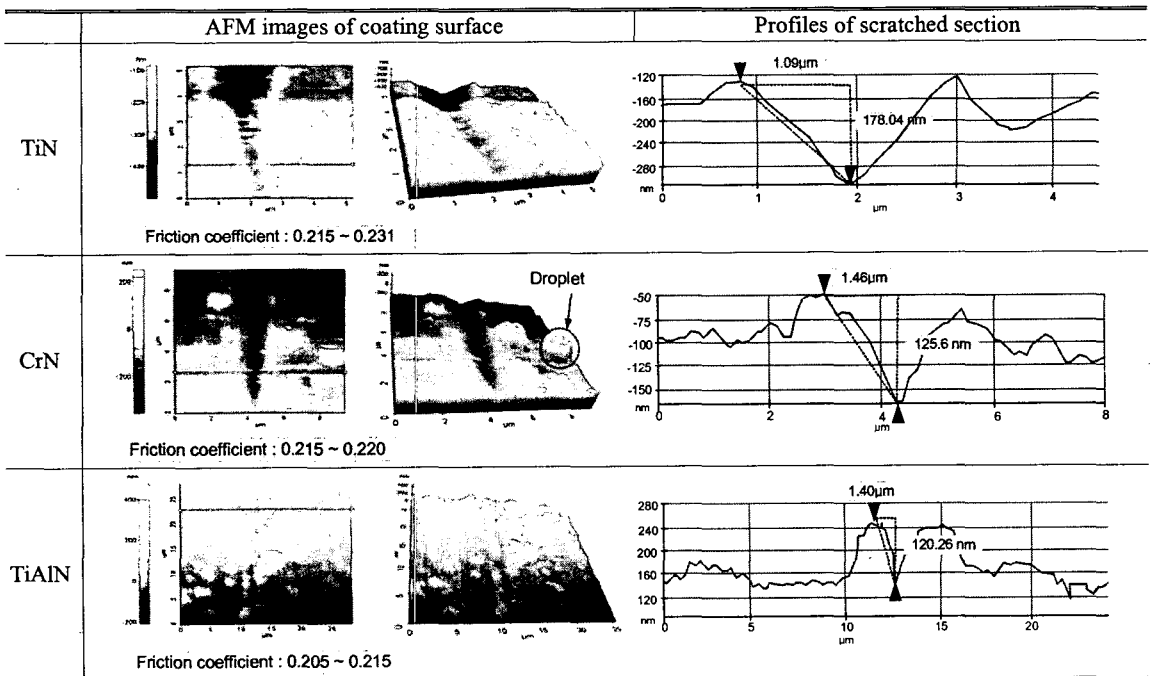


Fig. 4 AFM images, friction coefficient of coatings surface and profiles of scratched sections

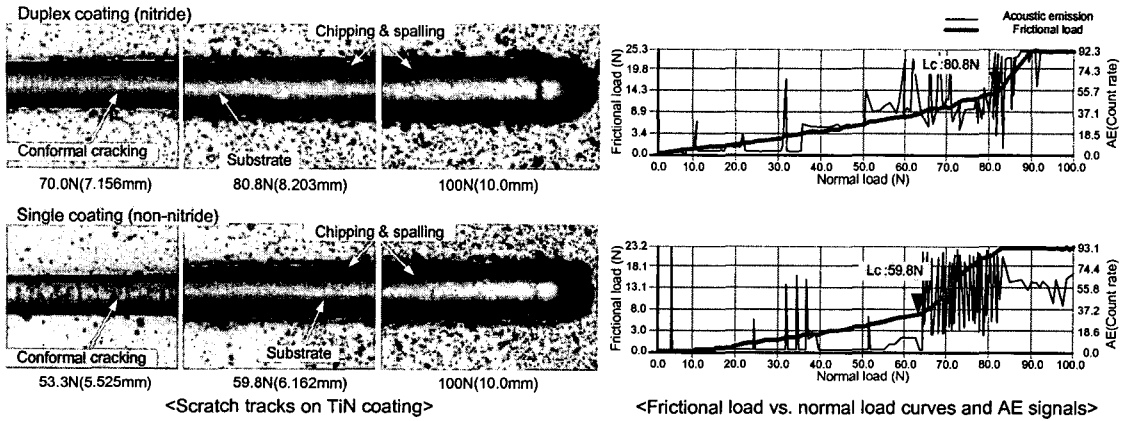
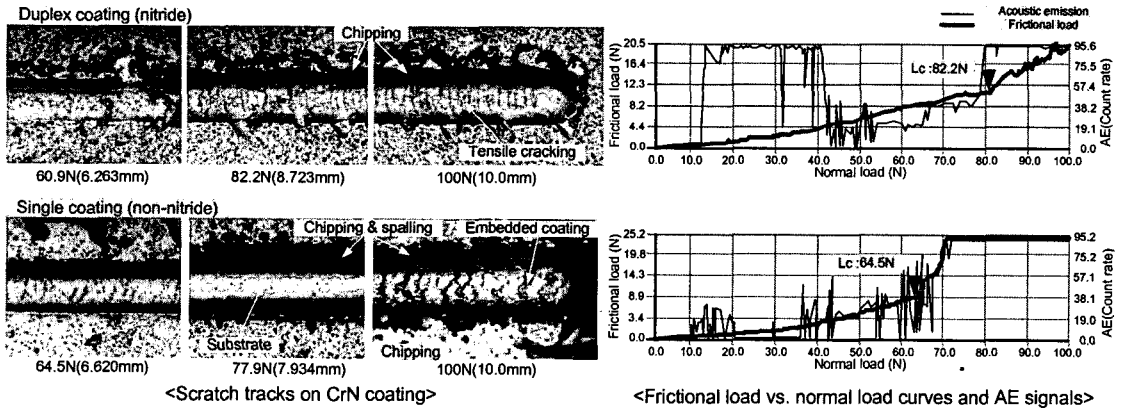
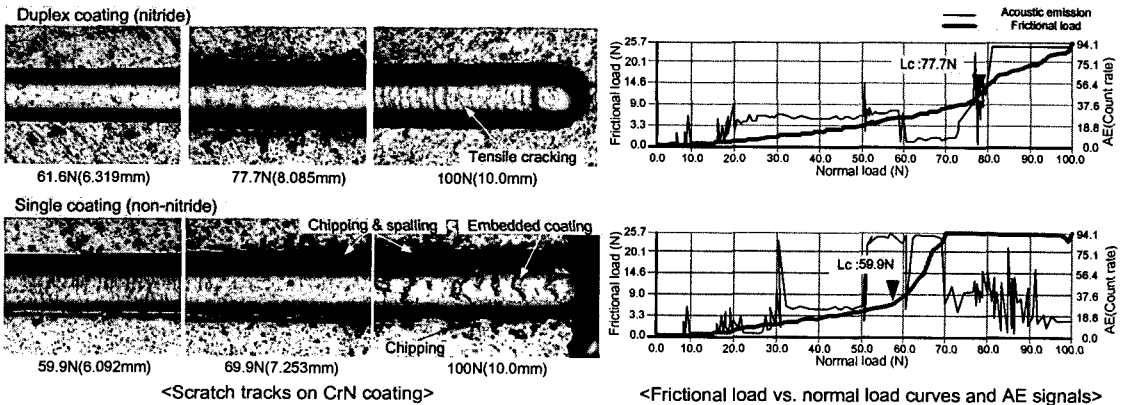


Fig. 5 Adhesive properties of TiN coatings on STD 11 as results of scratch test

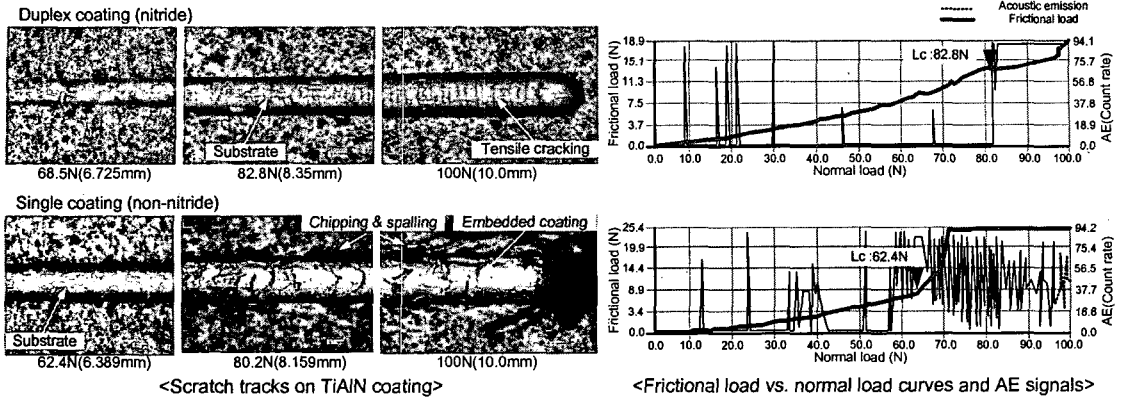


(a) STD 11

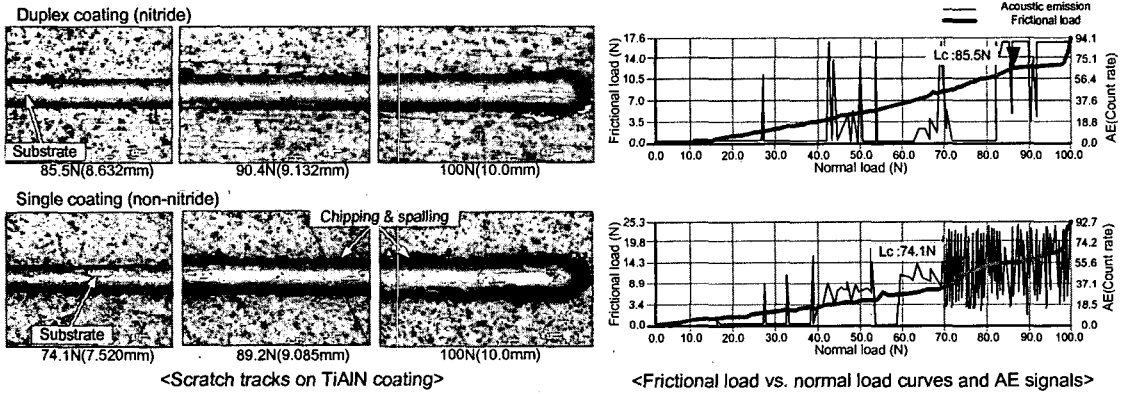


(b) STD 61

Fig. 6 Adhesive properties of CrN coatings as results of scratch test



(a) STD 61



(b) SKH 51

Fig. 7 Adhesive properties of TiAlN coatings as results of scratch test

Fig. 6 은 스크래치 시험의 결과로써 STD11 과 61 상의 CrN 코팅에 관한 스크래치 트랙과 하중 증가에 따른 인출하중 및 음향신호 곡선을 나타낸 것이다. 결과는 STD11 상의 이층 박막(CrN + nitrided layer)이 82.2N 으로 단층 박막(CrN)의 64.5N 보다 높게 나타났다. STD61 상의 이층 박막 또한 77.7N 으로 단층 박막의 59.9N 보다 높았다.

음향신호의 경우 박막의 임계하중 지점 이전부터 박막의 파열음이 다수 감지되었다. 이는 경질 박막의 특성상 크랙이나 칩핑, 스폐링(Spalling), 박막 내부의 탈착(Cohesion) 등에 의한 것으로 박막의 탈착(Adhesion)과는 무관한 것이다.

그러나 음향신호를 인출하중 곡선과 동시에 비교할 경우, 진폭과 주기의 변화를 통해 인출하중 곡선에서 좀더 정확한 임계하중 지점을 예측할 수 있다.⁽¹¹⁾ 특히 Fig. 6(a)의 STD11 상에서 박막의 경우, 임계하중 지점에서 파열음이 증가한다거나 신

호 주기의 급격한 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 스크래치 시험 결과는 질화층을 형성시킨 이층박막이 단층박막보다 또한 STD11 이 ST 61 보다 높은 임계하중 값을 가지는 것으로 나타났다.

트랙 내부에서는 이층 박막의 경우, 트랙 내부에 인장 크랙(Tensile crack)이 발생한 반면에 단층 박막은 칩핑과 코팅 조각이 모재로 파고드는 칩핑 결함이 동시에 발생하였다. 트랙 외곽에서는 이층, 단층 모두 칩핑 및 스폐링이 발생하였다.

Fig. 7 은 STD61 과 SKH51 상에서 TiAlN 박막의 스크래치 트랙과 하중 증가에 따른 인출하중 및 음향신호 곡선을 나타낸 것이다. STD61, SKH 상의 이층 박막(TiAlN + nitrided layer)이 82.8N 과 85.5N 이며 단층 박막(TiAlN)이 62.4 과 74.1N 으로 나타났다. STD61 의 스크래치 트랙은 TiN 과 유사하지만 SKH 51 은 이층과 단층 모두 칩핑 결함이 약간 존재하는 마모 결함 형태를 나타내었다.

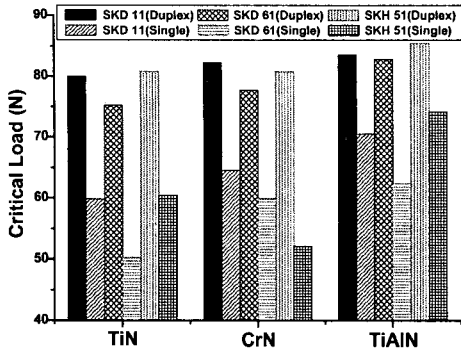


Fig. 8 Comparisons of critical load of each coating on substrates with/without nitrided layer

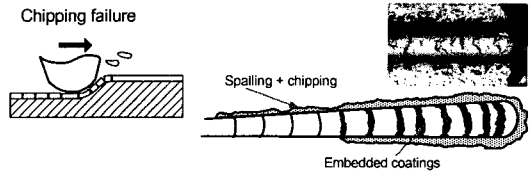
4. 고찰

스크래치 시험을 통한 임계하중 측정은 앞서 설명한 것과 같이 반정량적 값으로 동일한 박막 코팅 재료라도 시험기, 시험자, 코팅 증착기 등에 따라 변화한다. 본 연구에서는 최종적으로 현미경 관찰을 통해 모재가 드러나는 부분을 기준으로 접합 특성을 결정하였다. 따라서 코팅층 임계하중 값이 다소 높을 것으로 예측된다.

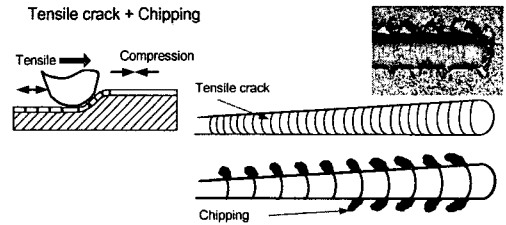
Fig. 8 은 모재 종류 및 박막 종류별 각각의 임계하중 값을 비교한 것이다. 임계하중은 질화처리한 이중박막이 단층 박막보다 높게 나타났다. 결론적으로 모재의 표면경도가 높고 박막의 경도가 높을수록 임계하중은 높게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 앞서 설명했듯이 모재의 표면경도가 높을수록 하중 지지능력이 증가하기 때문이라 판단된다.

Fig. 9 는 스크래치 트랙에 나타난 각 파괴 모드의 개략도를 나타낸 것이다. 스크래치 트랙 관찰에서 질화층이 있는 이중 박막의 파괴 모드는 인장 균열과 함께 칩핑 결합 모드인 반면에 단층 박막은 박막 칩투 결합 모드가 지배적이었다. 이것은 이중 박막의 경우 중간 질화층의 경도가 높기 때문에 박막의 탈착 후에 크랙의 양상이 질화층으로 전파되었다는 것을 의미한다. 즉 질화층이 경질 모재 역할을 하고 박막이 코팅층 역할을 함으로써 내하중성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 변형에 의한 박막의 취성 파괴를 방지하거나 작업물과의 접촉면적으로 감소시키고자 한다면 모재의 경도가 높을수록 좋다.^(9, 12, 13)

이에 반해 상대적으로 연질의 모재층인 단층 박막은 박막 탈착이후 박막 조각이 모재를 파고드는 결합이 발생하였다. 일반적으로 연질 모재상에 경질 코팅은 표면의 플라우잉(Ploughing) 현상을 방지하고 마찰을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 이것은 Fig. 4 의 STD 61 상의 인출곡선을 비교해보면 임계하중 이전에는 이중 박막과 단층 박막



(a) Scratch track of single coatings on soft substrate



(b) Scratch track of duplex coatings on hard substrate

Fig. 9 Failure modes of each coatings in scratch test

의 인출하중 곡선과 유사하다가 임계하중점 발생 이후의 곡선이 급격히 증가하는 것으로 설명할 수 있다. 즉 작업물과의 마찰시 전단응력은 낮은 변형률을 가지는 박막위에서 발생하고 하중은 경질 박막이 지지하는 것을 의미한다.

5. 결론

본 연구에서는 모재의 종류와 중간 질화층 형성에 따른 미세 박막의 접합특성을 평가하기 위해 스크래치 시험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- (1) 임계하중은 인출하중 곡선의 분석뿐만 아니라 파괴 음향신호 및 현미경 관찰의 포괄적인 관찰을 통해 평가되어야 한다.
- (2) 모재의 표면경도가 높고 박막의 경도가 높을수록 임계하중 값은 높아진다.
- (3) 스크래치 트랙 관찰에서 이중 박막의 파괴 모드는 인장 균열인 반면 단층 박막은 코팅 조각이 모재를 파고드는 칩핑 결합이었다.
- (4) 인출하중 곡선의 관찰에서 연질 모재상의 경질 박막은 마찰을 감소시키고 외부하중을 지지하는 역할을 한다.

후기

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음

참고문헌

- (1) Beag, C. H., 2002, "Microstructure and Mechanical Properties of TiN-Base Thin Films," *Doctoral Dissertation*(Chungbuk univ.).
- (2) Bull, S. J., 1997, "Failure Mode Maps in the Thin Film Scratch Adhesion Test," *Tribology International*, Vol. 30, No. 7, pp. 491~498.
- (3) Liu, Y. M., Li, L., Cai, X., Chen, Q. L., Xu, M., Hu, Y., Cheung, T. L., Shek, C. H., Chu, P. K., 2005, "Effects of Pretreatment by Ion Implantation and Interlayer on Adhesion Between Aluminum Substrate and TiN Film," *Thin Solid Films*, 493, pp. 152~159.
- (4) Burnett, P. J. and Rickerby, D. S., 1987, "The Mechanical Properties of Wear-Resistant Coatings : I: Modelling of Hardness Behavior," *Thin Solid Films*, 148~30, pp. 41~50.
- (5) Shin, H. J., Won, J. Y. and Beag, C. H., 2002, "Change of Preferred Orientation in TiN Thin Films Grown by Ultrahigh Vacuum Reactive Ion Beam Assisted Deposition," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 190, pp. 802~812.
- (6) Cho, Y. H., Oh, S. M. and Rhee, B. G., 1998, "A Study on Wear Characteristic Ceramics Coating with PVD," *Transitions of the KSME A*, Vol. 22, No. 7, pp. 1229~1236.
- (7) Bienk, E. J., Reitz, H., Mikklesen, N. J., 1995, "Wear and Friction Properties of Hard PVD Coatings," *Surface & Coatings tech.*, 76~77, pp. 475~480.
- (8) Kamminga, J. D., Hoy, R., Janssen, G. C. A. M., Lugsheider, E. and Maes, M., 2003, "First Results on Duplex Coatings Without Intermediate Mechanical Treatment," *Surface & Coatings Tech.*, 174~175, pp. 671~676.
- (9) Bellido-Gonzalez, V., Stefanopoulos, N. and Deguilhen, F., 1995, "Friction Monitored Scratch Adhesion Testing," *Surface & Coatings Tech.*, 74~75, pp. 884~889.
- (10) Kamminga, J. D., Alkemade, P. F. A. and Janssen, G. C. A. M., 2004, "Scratch Test Analysis of Coated and Uncoated Nitrided Steel," *Surface & Coatings Tech.*, 177~178, pp. 284~288.
- (11) Dyrda, K. and Sayer, M., 1999, "Critical Loads and Effective Frictional Force Measurements in the Industrial Scratch Testing of TiN on M2 Tool Steel," *Thin Solid Films*, 355~356, pp. 277~283.
- (12) Arai, T., Fujita, H. and Watanabe, M., 1987, "Evaluation of Adhesion Strength of Thin Hard Coatings," *Thin Solid Films*, 154~12, pp. 387~401.
- (13) Wu, Fan-bean and Duh, Jenq-gong, 2002, "Scratch Behavior and in Situ Acoustic Emission Analysis of PVD Chromium Nitride Coatings on Mild Steel with Electroless Nickel Interlayers," *Surface & Coatings Tech.*, 162, pp. 106~112.