

높은 경도와 우수한 내마모성 뿐만 아니라 thermal checking, cavitation erosion, cold welding resistance, sticking에 대한 특성도 크게 향상되며 확산마모, 화학적 마모, 마멸 및 내부식 특성이 향상될 수 있어 다이캐스팅 금형의 장수명화를 위한 가장 효과적인 방법으로 제시되고 있다[5-8].

이러한 복합처리공정 기술은 미국, 일본, 독일 등의 선진공업국에서 이미 펀치성형에 사용되는 드릴이나 금형에 적용하고 있는데 비하여, 국내에서는 플라즈마 이온질화 및 코팅 기술이 대학 등의 연구기관에서 학술적으로 연구개발되고 있는 정도이며 일부 국내 업체들이 확보하고 있는 우수한 시설에도 불구하고 이의 상용화는 아직 요원한 상황이다.

본 해설에서는 특히 다이캐스팅 금형의 수명을 획기적으로 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 동시에 그로 인한 생산성 향상 효과를 크게 얻을 수 있는 복합처리법(duplex treatment)에 대하여 알아보려고 하며, 국내외 관련기술의 현황과 복합처리법의 적용에 따른 생산성 향상을 비롯한 여러가지 기대효과들에 대하여 소개하고자 한다.

2. 다이캐스팅 금형에 요구되는 특성

현재 다이캐스팅 금형에 필수적으로 요구되는 표면 특성은 대략 다음의 표 1과 같으며, 종래의 표면처리 방법으로는 이들 제반특성들을 동시에 구현하기란 그리 쉽지 않은 실정이다.

표 1. 다이캐스팅 금형에 요구되는 제반특성

- 1) 우수한 내용손성 2) heat check 특성 3) 내균열성
- 4) 우수한 내용착성 5) 내충격성 6) 내마모성 7) 치수안정성
- 8) 복잡한 형상에서도 균일한 표면특성 9) 금형의 재처리 사용성
- 10) 용접에 의한 금형 보수 작업시 가스 발생이 없고 보수가 용이할 것
- 11) 방전가공면에 대해서도 효과가 있을 것.

표 2. 다이캐스팅 금형에 적용되는 각종 표면처리기술

질화(Nitriding)	① 터프트라이드 ② 침유질화 ③ 가스연질화 ④ 가스순질화 ⑤ 산질화 ⑥ 플라즈마 이온질화 ⑦ 고진공가스복합
경질박막코팅 (Hard Coating)	① PVD; TiN, TiCN, TiN+TiCN, TiN+TiCN+TiN, TiAlN, CrN ② CVD; TiC, TiCN, TiC + TiN, TiC + TiCN + TiN, W2C
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition process
복합표면처리	① 이온질화 + PVD ② 이온질화 + PACVD

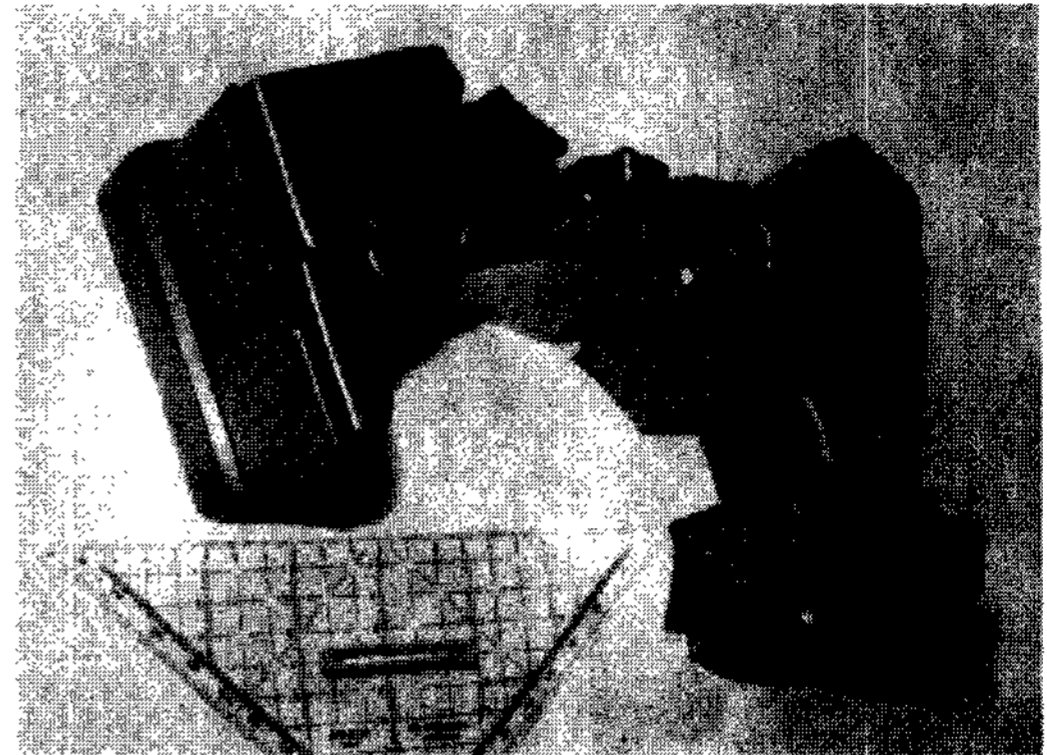


그림 1. 복합처리한 다이캐스팅 금형의 형상.

이와 같은 제반특성들을 얻기 위해 현재 다이캐스팅 금형에 적용하고 있는 표면처리법으로는 표 2에 나타난 바와 같이 질화처리법, 경질박막코팅법, PACVD법 그리고 복합처리법(플라즈마 이온질화 + 경질박막코팅)으로 크게 나눌 수 있다. 이들 처리법들 중에서 특히 최근에 크게 관심의 대상이 되고 있는 것은 각각의 단일처리법에 의한 한계성을 극복할 수 있는 복합표면처리기술이라 할 수 있으며, 그림 1은 그러한 복합처리 공정을 이용하여 실제 사용중인 다이캐스팅 금형의 형상을 나타낸 것이다.

3. 이온질화처리의 필요성

복합처리공정에 있어서 이온질화 처리후 PACVD법에 의해 TiN을 증착시킬 경우, 이온질화층과의 부착특성(adhesion)이 향상되기 때문에 주로 복잡한 형상을 가진 압출금형이나 다이캐스팅 금형, 기어, 커팅공구, metal slitting saw, end mill 등의 표면경화처리에 널리 적용되고 있다. 이러한 이온질화와 하드코팅의 복합처리에 있어서 기관재료와 코팅층간의 박리를 방지하기 위해 화학적 및 구조적인 부착특성을 가져야만 함은 물론 최적의 내마모 특성을 구현하기 위해서는 경도가

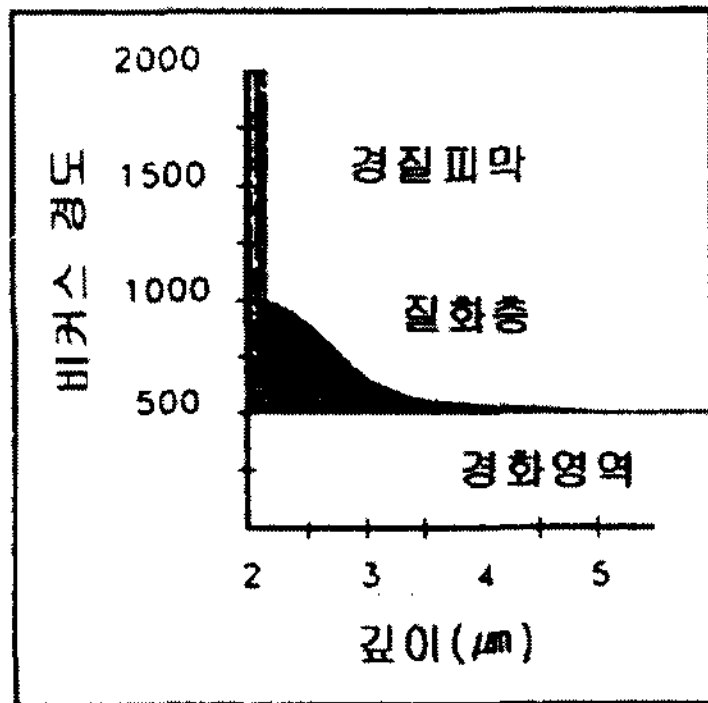


그림 2. 플라즈마 질화와 경질피막 처리후의 경도분포 곡선.

매우 높은 경질피막(TiN의 경우, 2000~2500 kg/mm², TiC의 경우, 3000~3500 kg/mm²)을 지지해 줄 수 있는 강인한 질화층이 반드시 필요하게 된다[9].

이와 같이 이온질화법과 PACVD법을 이용한 TiN 하드코팅법에 의하여 복합처리를 할 경우 적용소재의 깊이에 따른 경도양상의 변화를 그림 2에 나타내었다.

즉, 경도가 낮은 상태의 모재위에 고경도의 경질피막을 코팅하게 되면, 계면에서 발생하는 내부응력 차이에 의한 미소균열이 발생하게 됨은 물론 그로인해 코팅층과의 부착특성이 크게 저하되며, 또한 하중이 부가될 경우 모재의 낮은 경도로 인해 고경도의 피막이 함몰되거나 크랙발생 등으로 인하여 원하는 표면특성을 전혀 얻을 수가 없게 되기 때문이다. 따라서 복합처리공정을 성공적으로 적용시키기 위해서는 경질박막 코팅 기술은 물론 그에 앞서 코팅층과의 우수한 부착특성 및 경도특성을 갖는 표면경화층을 얻을 수 있는 플라즈마 이온질화 처리가 반드시 선행되어야 하는 것이다.

4. 플라즈마 이온질화법

플라즈마 이온질화법은 1960년대 초반에 아크발생 제어기술 등의 원천적인 장치개발기술이 일부 완성됨에 따라 본격적으로 응용되기 시작한 표면처리기술이다. 기존의 가스질화나 염욕질화에 비해 합금의 재질에 따라 차이는 있지만 비교적 낮은 온도범위에서 질화처리가 가능하며, 이온 스퍼터링(ion sputtering)에 의해 표면이 활성화되기 때문에 질화속도를 약 2~2.5

배 빠르게 할 수 있는 장점을 가진다.

플라즈마의 발생원리 측면에서 볼 때, 플라즈마 질화법은 d.c.-plasma, r.f.-plasma, micro pulse-plasma 질화법으로 크게 나눌 수 있으며 각각의 특징을 살펴보면 다음과 같다. 가장 보편적으로 사용하고 있는 d.c.-plasma 질화처리의 경우, 플라즈마 밀도가 낮기 때문에 원하는 처리를 위해 인가전압을 높일 경우 피처리물 모서리 등의 부위에 국부적인 과열이 발생될 수 있으며 그로인해 예기치 않은 손상이 발생될 수 있다는 단점을 갖는다. 반면에 r.f.-plasma 질화법의 경우, d.c.에 비해 플라즈마 밀도가 높기 때문에 질화효율을 향상시킬 수 있으며 교류원리에 의해 절연체의 질화처리도 가능하다는 장점이 있다. 그러나 근래들어 미세공극이나 요철등을 갖는 복잡한 형상의 부품의 표면경화처리에 있어서 d.c.나 r.f.에 의한 플라즈마 질화법으로는 불완전한 질화층이 형성됨에 의해 여러 가지 금속학적 표면특성이 저하된다는 문제가 발생되고 있다. 이는 수mm 이하의 공극부위에서는 플라즈마 공동상태가 생겨 질화층이 거의 생성되지 않기 때문이며 특히 이러한 부위에서 H.C.D.(hollow cathode effect)가 발생되기 때문에 피처리물은 심각한 손상을 입을 가능성이 커지게 된다. 그와같은 문제점들을 해결하기 위해 마이크로 펄스 방식의 플라즈마 이온질화법에 대한 연구개발이 매우 활발히 진행되고 있으며, 기존의 가스나 염욕질화가 이러한 펄스 플라즈마 질화법으로 빠르게 대체되고 있는 실정이다.

이는 마이크로 펄스 플라즈마 이온질화법이 pulse ratio를 적절히 조절함으로써 저전압 및 낮은 기체압력으로도 매우 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 미세한 공극이나 slit을 갖는 복잡한 형상의 다이캐스팅 금형등의 질화처리를 성공적으로 수행할 수 있는 장점을 갖기 때문이다.

마이크로 펄스 플라즈마 이온질화를 통해 얻을 수 있는 제반특성들은 높은 표면경도와 경화층 두께, 모재의 인성, 템퍼링 저항성, 피로수명 증가 그리고 접착 특성 향상 등이 다. 그와같은 특성들은 이온질화시 챔버압력, 혼합가스조성, 처리온도, 처리시간, 표면조도 등의 여러 공정변수들에 의해 영향을 받으며, 특히 펄스비(pulse ratio)에 따라 질화층 내의 생성상의 종류, 성분, 상분율, 석출물 크기 및 분포 등이 크게 달라지게 되므로 충분한 경도를 유지할 수 있는 표면경화층

및 확산층을 얻기 위해서는 이러한 공정변수들에 대한 최적화가 필히 확립되어야만 한다.

5. 경질박막 코팅

다이캐스팅 금형과 같이 고온의 분위기 또는 고온과 저온의 반복적인 열충격을 받으며 지속적으로 사용될 경우, 부품의 표면은 열화학적·물리적으로 매우 불안정한 상태에 놓이게 되기 때문에 산화·부식·마모특성 및 기판소재와의 접착특성이 크게 저하되는 것으로 알려져 있다. 따라서 적절한 경질박막 재료의 선정 및 개발은 물론 그러한 경질박막을 기판소재 위에 균일하고 치밀하게 도포(deposition)하는 코팅기술 또한 매우 중요하다.

경질박막 코팅기술은 RS(reactive sputtering), RIP(reactive ion plating), PACVD(plasma-assisted CVD), ARE(activated reactive evaporation) 및 TPCVD(thermal plasma CVD)법의 5가지가 주로 사용되고 있다. 이중 열플라즈마 CVD(TPCVD)법은 작업조건과 장비가 다른 코팅법에 비하여 단순한 편이므로 비교적 적용조건이 용이하다고 할 수 있으며, PACVD법은 열에너지 대신 플라즈마 에너지에 의하여 반응을 활성화시키므로 통상의 열CVD법에 비해 공정온도가 더 낮다는 것이 열CVD법과는 다른 가장 큰 차이점이다. 따라서 이 방법을 경질코팅층의 형성시 적용할 경우 기판과 열팽창계수의 차이가 큰 재료의 박막으로도 우수한 밀착력을 갖도록 하는 것이 가능할 것이다. 일반적으로 비교적 두꺼운 경질피막층을 도포하는데에는 도포속도가 빠른 이온 플레이팅법이나 열플라즈마 CVD법이 적합한 것으로 알려져 있으며, 형상이

복잡하며 표면요철(topology)이 심한 구조의 금형표면을 도포하는 데에는 PACVD법이 더 유리한 것으로 알려져 있다. 특히, 다이캐스팅 금형의 경우에 있어서는 매우 복잡한 표면형상을 갖기 때문에 PACVD법이 더욱 적합할 것이다. 이러한 PACVD법은 처리압력이 CVD법과 PVD법의 중간영역이라는 것과 가스를 어느 방향에서도 공급할 수 있다는 장점을 가지며 박막의 밀착성 역시 플라즈마 밀도의 향상이나 확산처리 등에 의해 다른 프로세스보다 우수하다. 또한 PACVD 공정은 pin hole, drop let 등이 존재하지 않는 치밀한 막을 생성시킬 수 있기 때문에 최근들어 중량이 큰 프레스나 다이캐스팅 금형에의 적용이 활발히 시도되고 있다.

한편, 금형에 주로 응용하고 있는 경질박막 재료로는 TiN, TiCN, TiC 등의 Ti계 세라믹 단층막이나 다층막 등이 있으며, 혼합가스의 종류를 변화시켜 Al₂O₃, (Ti, Al)N, CrN, SiC, Si₃N₄, ZrN과 같은 각종 세라믹 막이나 DLC(Diamond-like Carbon)막을 저온으로 도포시킬 수 있다. 이중 TiN이나 TiC 등의 단층막은 고온에서의 산화문제(500°C 이상)와 표면조도 특성이 저하되는 한계점으로 인해 최근에는 TiN에 다른 합금 원소를 첨가한 3원계 또는 4원계 화합물(또는 합금)의 피막을 사용하거나 서로 성질이 다른 두가지 재료로 된 복합다층구조의 피막을 사용하는 방법들이 시도되고 있다[10-12].

이와 같은 다원계 화합물 경질피막재료에는 Ti(C, N), (Ti, Al)N, (Ti, Zr)N, (Ti, Al, Zr)N, (Ti, Al, V)N 등의 단일층피막과 TiN/Al₂O₃ 이중층피막, TiN/Al₂O₃/TiC 그리고 TiN/Al₂O₃/TiC와 TiN/Al₂O₃/TiN의 삼중층피막 등이 있다. 이러한 피막들 중에서 특히 (Ti, Al)N합금은 고온에서도 표면에 치밀한 Al산화물이 생성되기 때문에 내산화성이 우수할 뿐만 아니라 확산의 결과로 나타나는 마모현상을 억제하는 효과를 지니고 있다. 특히 (Ti, Al)N 피막은 500°C의 대기중에서 산화되는 TiN이나 TiC와는 달리 800°C까지 산화되지 않는 특성이 있으며, drilling, cutting, milling 등의 고속성형시에 더욱 우수한 성능을 나타낸다는 장점을 갖고 있다.

6. 국내·외의 복합처리 관련기술 현황

고도의 산업발전에 따라 산업용 부품 및 장비를 제

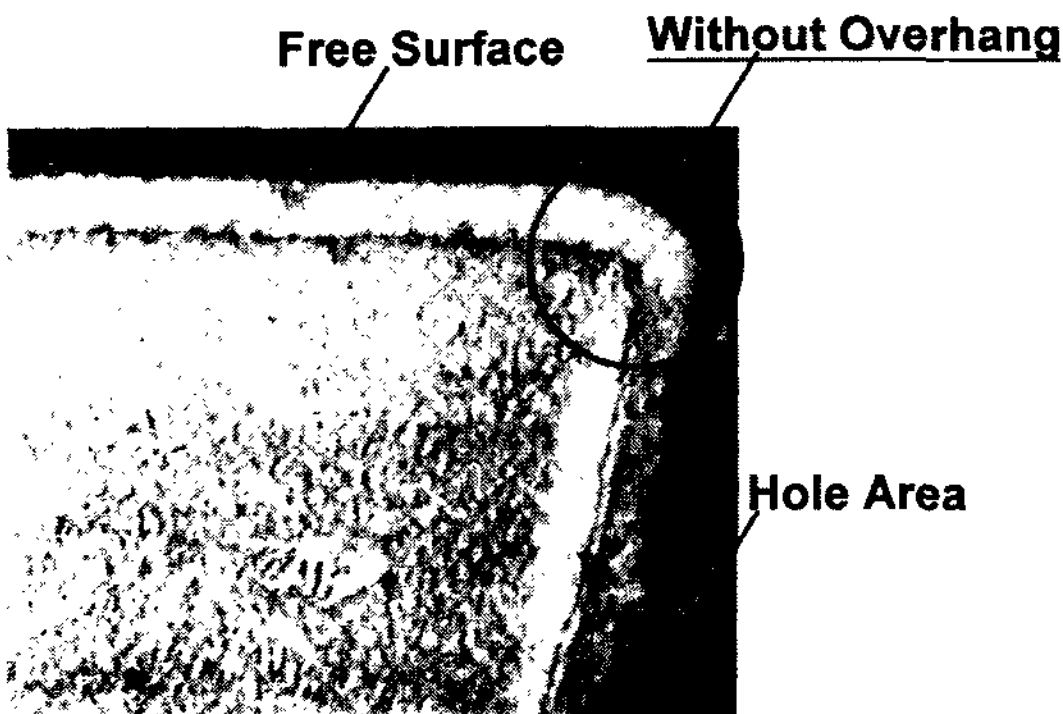


그림 3. PACVD 처리한 다이캐스팅 금형의 미세조직.

조하는 가공조건과 사용환경은 점차 열악해져만 가고 있다. 따라서 이러한 환경하에서 공구나 금형등의 우수한 성능을 유지시키고 내구성 향상을 통한 장수명을 구현해내기 위한 각종 표면개질 처리에 대한 관심이 고조되고 있으며 그에대한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다.

국내의 경우[13-14], 각종 금형의 수명을 향상시키기 위한 표면처리 공정으로서 특히 플라즈마 이온질화법이 광범위하게 사용되고 있으며, 열간압출금형의 수명 향상을 위한 연구의 경우, 마이크로 펄스 플라즈마 이온질화 처리하여 기존의 가스질화에서보다 약 2~4배의 수명향상을 얻을 수 있으며, 특히 1 mm 정도의 미세한 slit을 가진 금형에도 균일한 깊이의 건전한 질화층을 형성시킬 수 있다는 연구결과가 보고되고 있다. 그러나, 고온에서 장시간 사용될 경우, 내마모성 및 내산화성이 저하되기 때문에 이온질화의 적용에 한계를 보이는 문제점이 발생하게 되었다. 그 해결방안으로서 그러한 내산화성을 향상시키기 위해 calorizing과 이온질화를 복합시킨 공정 연구가 일부 시도되고 있다. 그 예로서, 열간금형으로 많이 사용되고 있는 STD 61강의 경우, 충격하중으로부터 안정적으로 사용하기 위해 퀘칭(quenching)과 템퍼링(tempering)으로 모재를 경화시킨 후 이온질화 처리하는 복합열처리에 대한 연구가 행해진바 있으며, 금형의 수명을 향상시키기 위해 퀘칭-템퍼링 후 고주파 열처리를 적용시키려는 시도가 이루어지고 있으나 아직 기초단계에 머물러 있는 실정이다.

한편, 이온질화 처리를 통해 확산층과 함께 고경도의 질화층(white layer)를 표면에 생성시킨 후 산화처리(oxidation)를 함으로써 내마모 특성을 향상시키고 소재의 경도 저하에 따른 표면 눌림 현상을 방지하며, 산화층을 최표면에 형성시킴으로서 이형태 사용을 억제하여 그에따른 생산성 향상을 기대할 수 있는 Plasox 공정도 개발되어 일부 적용되고 있다. 그림 4는 그러한 Plasox 처리된 금형강의 미세조직을 나타낸 것이며, 약 2 μm 두께의 산화층이 최외층에 균일하게 생성되어 있음을 볼 수 있다.

그림 3은 미세한 hole을 가진 다이캐스팅 금형을 PACVD 처리한 조직사진을 나타낸 것이다. PVD등에서 흔히 발생될 수 있는 overhang이 생기지 않으며 hole 내부까지도 균일하게 코팅층이 생성되었음을 볼 수 있다.

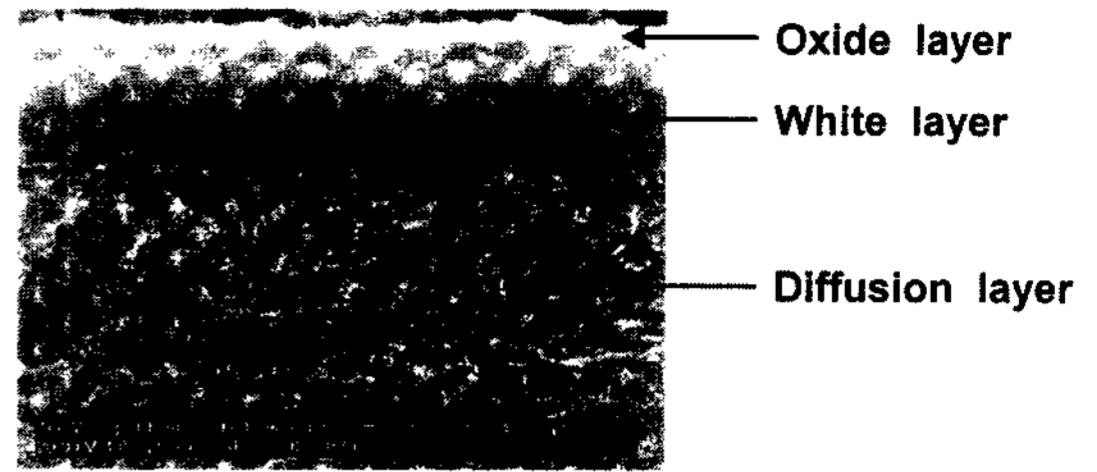


그림 4. Plasox처리한 다이캐스팅 금형의 미세조직.

그러나, 공구나 다이캐스팅 금형 등의 수명을 향상시키기 위한 이온질화 기술이 부분적으로 확립되어 상용화되고 있는데 반하여, 이온질화와 경질박막 코팅법을 결합시킨 복합처리에 대한 기술은 거의 없는 상태이며 특히 마이크로 펄스 플라즈마 이온질화를 이용한 복합처리 기술은 현재 전무한 실정이다. 따라서 다이캐스팅 등의 금형강의 내열성 및 내마모성을 향상시키기 위해서는 TiN을 비롯한 Ti(C, N), (Ti, Al)N, CrN, TiN/Al₂O₃, TiN/Al₂O₃/TiN 등의 다양한 경질박막 코팅처리를 위해 필수적인 전처리 단계로서의 마이크로 펄스 플라즈마 이온질화 공정의 최적화는 매우 시급한 과제로 남아있는 실정이다.

국외의 경우[15-17], 이온질화 처리된 공구강의 특성에 미치는 TiN 코팅의 성능에 대한 연구가 최근 미국과 독일을 중심으로 매우 활발히 진행되고 있는데, 그 이유는 코팅 전에 이온질화 처리를 함으로써 고경도를 갖는 질화층으로 인해 extra load-carrying capacity를 얻을 수 있기 때문이다. 그로 인해 공구수명은 cemented carbide나 세라믹 공구와 비교될만큼 증대될것으로 기대되고 있으며 또한, 이러한 고속도공구강의 내마멸 특성을 증가시키기 위한 박막코팅 기술 응용이 연구소와 산업현장에서 시도되고 있다. 현재까지의 연구 경향은, 이온질화와 TiN 코팅의 조합에 의해 얻어지는 표면의 기계적 성질에 미치는 영향에 대한 연구로 편중되어 왔다. 그 결과, 경질박막의 경도나 내마모성은 질화처리된 기판재료의 특성에 의해 크게 영향을 받으며 또한, 이온질화 공정 변수와 모재의 강종에 따라 코팅층과의 부착특성이 달라지는 것이 발견되었는데 이는 이온질화처리시 발생하는 모재 확산층의 내부응력에 기인하는 것이라 여겨지고 있다. 이온질화후 경질박막 코팅층을 도포시키는 복합처리에 있어서 가장 중요한 성능은 바로 기판재료와 코팅층간의 부착력(adhesion)이며 그에 대한 많은 연구가 행해지고 있다. 최근들어 경질박막 코팅을 위한 기판재료로서 이온질

화 처리된 고탍금강의 이용 가능성이 연구되고 있으며, TiN, (Ti, Al)N, (Ti, C)N, CrN과 같은 경질박막 코팅층의 내마모성과 기지금속과의 접착특성을 향상시키기 위한 연구가 행해지고 있다.

7. 복합처리공정 적용에 따른 기대효과

생산성 향상 측면에서 볼 때, 복합처리공정이 성공적으로 적용될 경우 다이캐스팅 금형 및 각종 공구의 내구성 및 내마모성을 비약적으로 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 금형이나 공구의 수명향상에 의하여 잦은 교체로 인한 인력이나 원가의 절감이 가능해지며 결과적으로 생산성이 크게 증대되는 파급효과를 얻을 수 있다. 현재 예상되는 다이캐스팅 금형의 수명 향상은 기존 가스 및 염욕질화에 비해 적어도 2배 이상이다. 이 경우, 알루미늄 다이캐스팅 금형의 총생산량이 절반으로 감소될 수 있으며 이는 표면처리 비용을 포함하여 전체 금형제작 비용을 약 40% 이상 절감할 수 있다는 의미가 된다. SKD 61 강종의 경우 수명이 향상됨에 따라 전체 금형의 다이캐스팅량이 증가하기 때문에 금형의 제작수량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 금형에 소요되는 물류비용, 환경처리비용, 재처리 준비 비용, 인건비 등 제반비용의 50% 이상을 절감할 수 있는 효과가 발생된다. 금형의 수명이 향상됨으로써 전체 사상횟수가 감소됨에 따라 사상비용을 절감시킬 수 있다. 특히, 사상부분은 현재 인건비가 높게 책정되어 있고 인력관리가 용이하지 못한 부분이므로 사상비용의 절감은 최종소비자인 알루미늄 다이캐스팅 공장의 경우 사상인원의 40%정도를 감축시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있을 것이다.

한편, 에너지 절감 측면에서 볼 경우, 기존의 표면처리법인 염욕질화나 가스질화에 비해 pulse 플라즈마를 이용하는 복합처리는 상대적으로 처리온도가 낮기 때문에 소요전력의 절감으로 인한 직접적인 에너지 절약 효과가 지대할 것으로 예상(약 40% 정도의 에너지 절감)된다. 아울러 금형의 수명이 2~4배 연장됨에 따라 조업시 금형을 교환하는데 소요되는 생산손실 시간을 약 50% 이상 감축시킬 수 있으며, 또한 금형 교체에 필요한 인력과 시간의 절감 및 금형 cost 감소에 따른 간접적인 에너지 절약 효과도 클 것이라 예상된다. 또한 다이캐스팅 금형강 뿐만 아니라 extrusion dies, broaches, gear cutting tools, metal slitting saws,

twist drills, threading tools, milling cutters, end mills, reamers, countersinks 등의 각종 기계부품 및 타 생산설비 부품에도 이러한 복합처리기술을 적용함으로써 획기적인 수명향상 효과를 얻을 수 있으며, 그로인한 생산성 향상 효과 또한 매우 클 것으로 기대된다.

8. 결 언

다이캐스팅 금형을 비롯한 각종 금형이나 공구 등의 수명을 크게 증가시킴으로서 생산성을 적극적으로 향상시키기 위한 표면개질처리에 대한 연구개발이 국내외적으로 매우 활발히 행해지고 있다. 여러 표면처리 공정 중에서도 특히, 플라즈마 이온질화 처리와 경질박막 코팅 처리를 결합시킨 복합처리(duplex treatment) 공정은 고경도의 이온질화층 위에 내마모성과 내산화성 및 내식성이 우수한 경질박막(TiN, TiCN, TiC, Al₂O₃, (Ti, Al)N, CrN, SiC, Si₃N₄, ZrN, DLC film)을 코팅함으로써 500°C 이상 고온의 사용조건하에서도 우수한 표면경화특성을 발휘할 수 있는 장점을 갖기 때문에 비상한 관심을 받고 있는 신기술 중의 하나이다. 그러나 이미 선진공업국에서는 그러한 복합처리기술이 어느정도 상용화되어 양산품에의 적용단계에 있는 반면, 국내의 관련기술은 상대적으로 크게 뒤떨어져 있는 실정이다. 한편, 국내의 금형업체는 다이캐스팅 금형 및 프레스 금형과 플라스틱 금형업체 모두를 포함할 경우 약 2,000개사에 달하며 대기업의 자체수요를 감안한다면 그 이상일 것으로 추정되고 있다. 또한 금형 총 생산액은 매년 5.5% 정도씩 증가하고 있는 추세이며 다가오는 2,000년의 경우 약 1조 7천 5백억원이라는 막대한 양의 금형수요가 발생될 것으로 예상되고 있다.

따라서, 이온질화/경질박막 코팅 복합처리 기술을 이용하여 다이캐스팅 금형 및 각종 금형류의 표면개질을 통해 수명을 획기적으로 향상시킬 수 있다면 그에 따른 생산성 향상 및 에너지 절감, 사상비용 절감 등의 부수효과 또한 매우 지대할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] P. C. Jindal, J. Vac. Sci. Technol., 15(2), (1978) 313.
- [2] M. Hudis, J. Appl. Phys., 44 (1974) 1489.
- [3] A. S. Korhone and E. H. Sirvio, Thin Solid Films, 96 (1980) 42.

- [4] David Pye, Surface Modification Technologies VI (1993) 195.
- [5] Y. Sun and T. Bell, Mater. Sci. Eng., A140, (1991) 419.
- [6] M. Zlatanovic, Surf. Coat. Technol., 48, (1991) 19.
- [7] M. Van Stappen, B. Malliet, L. Stals, L. De Schepper, J. R. Roos and J. P. Cellis, Mater. Sci. Eng., A140, (1991) 554.
- [8] C. C. Cheng, A. Erdemir and G. R. Fenske, Surf. Coat. Technol., 39-40, (1989) 365.
- [9] U. Huchel, S. Bramers, J. Crummenauer, S. Dressler, S. Kinkel, Surf. Coat. Technol., 76-77, (1995) 211.
- [10] A. Saker *et al.*, Mater. Sci. Eng., A140, (1991) 702.
- [11] Y. Anjing *et al.*, Heat Treatment and Surface Engineering, ASM International, Metal Park, OH, (1988) 43.
- [12] M. Zlatanovic, Surf. Coat. Technol., 48, (1991) 19.
- [13] S. Y. Lee, J. W. Chung, S. S. Kim and J. G. Han., J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., 34(9), (1996) 1220.
- [14] H. D. Cuhn, J. of the Korean Society for Heat Treatment, 9(2), (1996) 130.
- [15] M. Zlatanovic and W. D. Munz., Surf. Coat. Technol., 41, (1990) 17.
- [16] M. Van Stappen, B. Malliet, L. De Schepper, J. R. Roos and J. P. Celis, Mater. Sci. Eng., A 140, (1991) 554.
- [17] T. Gredic, M. Zlatanovic, N. Popovic and Z. Bogdanov, Surf. Coat. Technol., 54-55, (1992) 502.