

이온도금된 Ti(C, N)피막의 물성에 대한 전자빔가열 효과

김치명, 고경현, 안재환, 배종수*, 정형식*

아주대학교 재료공학과, * 한국기계연구원 재료공정 연구부

Effects of Electron Beam Heating(EBH) on the Properties of Ion Plated Ti(C, N) Films

C. M. Kim, K. H. Ko, Jae H. Ahn, J. S. Bae*, and H. S. Chung*

Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon, 441-749

*Dept. of Materials Processing, KIMM, Changwon, 641-010

Abstract

Electron beam can provide convenient way to heat the substrate during Hollow Cathode Discharge (HCD) ion plating of Ti(C, N)films. Densification of columnar structure is enhanced by longer duration of electron beam heating(EBH). While strong(111) texture is identified always to be formed, the amount of (200) oriented grains which coherently interfaced with carbide particles of the substrate increased with heating(EBH). In turns, these crystallographical change lead to the increase of micro hardness and adhesion of coating. Adhesion of Ti(C, N) films increased more dramatically in case of ASP30 substrate of which carbide particles dispersed more finely than M42. Therefore, it could be concluded that both the density of film and interfacial structure can affect the adhesion property. Overheating of substrate could be resulted in low adhesion resistance due to high residual stress developed in the film.

1. 서 론

고속도강 공구의 절삭 능력을 개선하고 수명을 연장시키기 위하여 TiN계의 피막을 도금하는 방법은 R&D분야에서 뿐만이 아니라 실제 산업적 응용에서도 보편화되고 있다. 그러나 같은 조성의 피막이라도 도금 방법, 조건 등에 의하여 그 물성이 다변하게 되므로 공구의 산업적 생산에 있어서는 공구의 용도, 수요량 등에 적합한 도금 기술의 선택과 공정의 최적화는 필수적이라 하겠다. 이온도금(Ion Plating)은 스퍼터링 도금의 장점인 강한 부착력과 치밀한 피막조직을 얻을 수 있으면서도

증발법에서와 같은 고속 증착이 가능하여 endmill, drill등과 같은 소모성 공구 부품의 대량 생산에 적합하며 기타 drawing용 die나 punch등의 생산에도 적용될 수 있는 것으로 알려져 있다^{1, 2)}. 또한 이온도금법은 증발원이나 증발된 가스의 이온화 방법에 따라서 여러 가지로 분류되는데 이중 arc법이나 HCD(Hollow Cathode Discharge)법은 가스의 이온화율이 커서 가스합성 반응에 의한 TiN계 피막의 증착에 효율적이며 특히 HCD법은 증착속도가 빠르면서도 비교적 smooth한 표면을 형성할 수 있다는 점이 특징이다^{3, 4)}.

또한 HCD법은 타 이온도금법에 비하여 효율적

이고 간단하게 전처리를 수행할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 이것은 HCD gun에서 발생하는 플라즈마를 도금 공정 이외의 과정에서 다용도로 이용함으로써 가능하게 된다.

즉 모재에 음전위를 가하여 HCD gun으로부터 아르곤 이온을 끌어들이는 원리를 이용하면 스퍼터링식 도금에서와 같이 ion bombardment cleaning을 행할 수 있게 되며^{1, 3)} 저전압 고전류 밀도를 가진 전자빔을 이용하면 모재 가열 효과를 얻을 수도 있다. 후자의 경우, 조사 단면적이 매우 넓고 밀도가 큰 플라즈마 중의 전자빔은 도금시 티타늄의 증발에 사용될 뿐만 아니라 전자빔 굴절용 전자석의 전류 조절에 의하여 굴절 각도를 변화시켜서 모재에 조사하면 우수한 모재의 가열원이 될 수 있다는 원리에 기초한 것이다⁵⁾. PVD식 도금에서는 모재와 source의 거리, 각도에 따라서 변화하는 증발속도의 차이에 의한 피막의 불균일성을 개선하기 위하여 자전 및 공전의 복합 회전 방식이 적용되는 여러 형태의 jig를 사용한다.

따라서 이러한 전자빔 가열 방식(EBH, Electron Beam Heating)은 흔히 PVD식 도금에 사용되는 전기 저항식 가열에 의한 가열 방식에 비하여 복잡한 전기 배선이 필요치 않을 뿐만 아니라 source증발용인 전자빔을 그대로 사용함으로써 기타 부대 장비의 추가가 불필요하다는 이점을 가지게 된다. 본 연구에서는 이러한 HCD 도금법의 특징인 전자빔 가열 공정이 TiN계의 대표적 피막의 하나인 Ti(C, N)피막의 물성에 미치는 효과에 대한 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 모재는 endmill이나 drill용으로 주로 사용되는 고속도강 중 크롬의 함량이 비교적 큰 M42와 ASP30강을 사용하였고 이들의 화학적 조성은 표 1과 같다.

각 모재는 공구용으로 사용되는 경우와 동일한

Table. 1. Chemical compositions of high speed steel substrates (wt. %)

| | C | Cr | Mo | W | Co | V |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ASP 30 | 1.3 | 4.2 | 5.0 | 6.4 | 8.5 | 3.1 |
| M 42 | 1.1 | 3.9 | 9.4 | 1.5 | 8.0 | 1.2 |

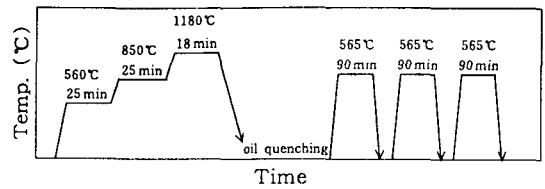


Fig. 1. Heat treatment schedule for ASP30 and M42 high-speed steel substrates.

조직과 경도 값 등의 물성을 부여하기 위하여 그림 1과 같은 조건으로 열처리하였다. 열처리된 시료는 지름 26mm, 두께 3mm의 disk형태로 절단한 후 연마하였다.

준비된 시편은 화학세척을 거쳐서 chamber에 장입된 후 전처리를 거쳐서 도금되었는데 이 과정을 그림 2에 나타내었다.

그림 3은 실험에 쓰인 HCD 이온도금 장비의 개략도이다. HCD gun은 crucible에 대하여 전자빔이 60° 굴절에 의하여 조사되도록 설계되었고 이 경우 약간의 굴절 각도의 변화만으로도 jig전반에 걸친 EBH가 비교적 용이하게 이루어질 수 있다. EBH에 의한 모재가열의 효과는 후속 공정인 도금 공정시의 전자빔 밀도와 플라즈마의 안정성을 위하여 공정 시간을 조절하는 것만으로 관찰하였다. 도금층의 조성 등 그 외의 조건은 모든 시편에 걸쳐서 동일하게 유지하였다.

도금된 피막의 조성은 AES분석 (Perkin Elmer Model THI-670 Scanning Auger-Nano Probe) 결과를 기준으로 하여(Ti : C : N=1 : 1.62 : 0.58)로서 전 시편에 걸쳐서 균일하게 유지하였다. 경도는 Knoop 경도(Wilson, Micro-Hardness Tester)로서 측정하였고 밀착성은 scratch test 기법(CSEM, REVETEST)을 사용하여 임계하중 (cri-

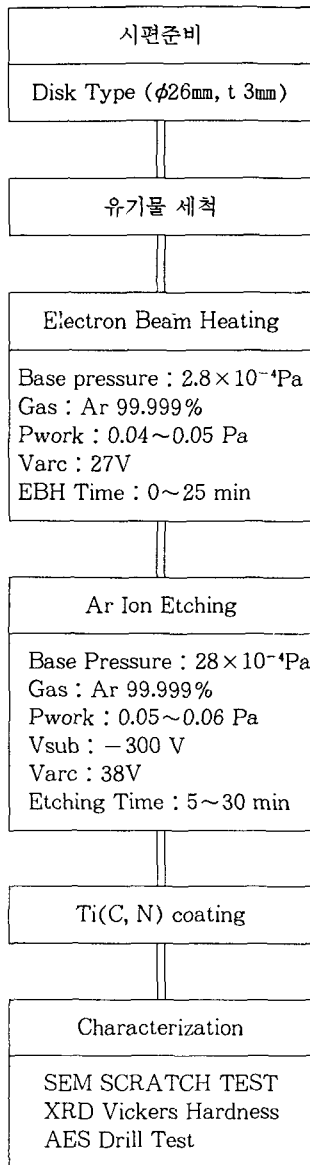
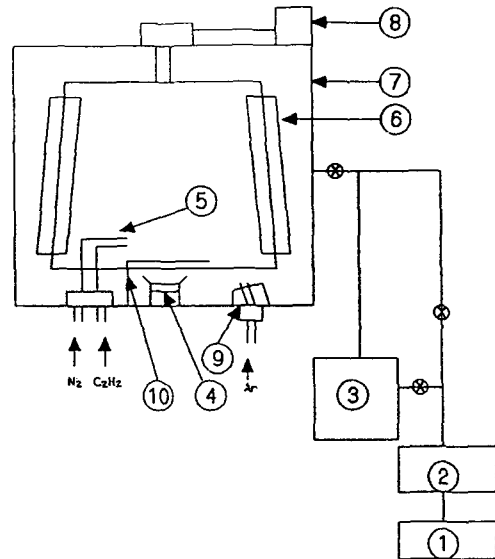


Fig. 2. Flow diagram of Ti(C, N) coating process.

tical load)의 크기로 판단하였으며 정확한 파괴 시점을 구하기 위하여 tester상의 acoustic emission signal의 위치 확인과 주사전자현미경에 의한 직접 관찰을 병행하였다. 피막의 조직 및 우선 방위는 각각 주사전자현미경과 XRD 회절 시험으로 분석하였다.



- ① Mechanical pump ⑤ Reactive gas line ⑧ Motor
- ② Roots pump ⑥ Zig ⑨ HCD gun
- ③ Diffusion pump ⑦ Chamber ⑩ Shutter
- ④ Ti source

Fig. 3. Schematic cross-sectional view of HCD ion plating system in this study.

3. 결과 및 고찰

모재를 가열할 경우 피막 조직의 치밀도에 영향을 미친다는 결과는 PVD법에 의한 도금의 경우는 잘 알려져 있다⁶⁾. 그림 4에는 가열 시간에 따른 피막의 단면 조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 증착 온도에 따라 조밀도의 차이는 있으나 기본적인 columnar 구조를 가지는 것은 다른 연구에서 보고된 결과와 일치하며 Movchan과 Demchishin의 구분법에 의하면 zone I ~ zone II에 해당하는 것으로 생각된다.⁷⁾ 이것은 기판의 가열에도 불구하고 상대적으로 Ti(C, N)이 고용점 피막인 것이 원인일 것이다. 그리고 모재의 가열이 전혀 없었던 경우(a)에는 EBH를 20분 동안 하였을 경우 (b)에 비하여 덜 치밀한 조직을 가지고 있음을 볼 수 있다. 이는 많은 연구에서 밝혀진 바와 같이 온도

상승에 따른 입자의 유동도 증가에 기인한 것으로 생각된다.

PVD식 도금에서는 피막의 결정입들이 선택적 우선방위를 가지는 경우가 많으며 Ti(C, N)피막의 경우에도 증착속도, 온도, bias, 조성에 따라서 (200), (111)등의 우선방위 조직을 가지는 것으로 보고된 바 있다^{8, 9, 10}. 이러한 우선방위 조직은 공구의 성능을 결정하는 가장 큰 물성인 내마모성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있어서¹¹ EBH의 우선방위 조직의 형성에 대한 영향을 분석하였다. 그림 5는 피막의 XRD결과로부터 계산한 (111)과 (200) peak의 강도의 비와 EBH시간, 즉 모재의 가열 시간과의 관계로 나타낸 것이다. 증착된 Ti(C,N)피막은 전반적으로 (111) 우선방위 조직을 가지지만 모재의 가열 시간이 증가할수록 (200) 방위의 결정입의 양도 증가하는 경향을 보였다.

Ti(C, N)피막의 우선방위 조직은 증착시 모재의 온도나 증착속도에 따라서 피막에 형성되는 columnar grain의 크기 및 packing 밀도가 변화함으로써 영향을 받는 것으로 알려져 있다^{8, 9}. 이 관점에서 보면 columnar내의 입자 적층은 조밀하

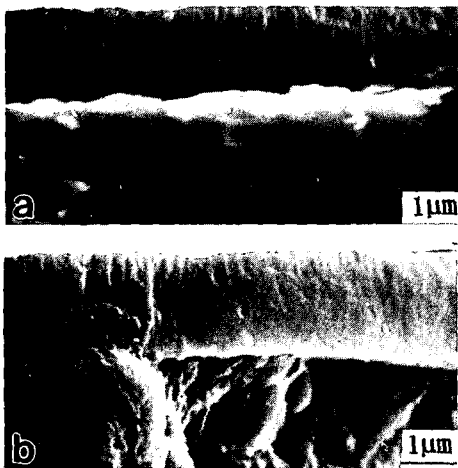


Fig. 4. Cross-sectional SEM micrographs of Ti(C, N) coatings after (a) 0 min. and (b) 20 min. of EBH, respectively.

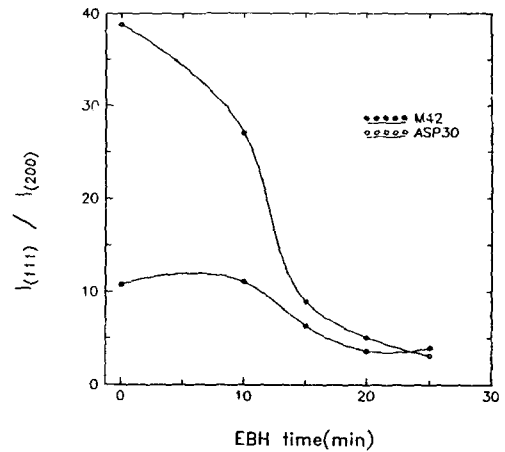


Fig. 5. Effects of substrate heating on the texture of Ti (C, N) coatings.

지만 미세 void에 의하여 각 column이 뚜렷이 구별되는 방향인 (111) 우선방위를 가진 결정립들에 의하여 그림 4에 나타난 것과 같이 zone I ~ zone II의 columnar조직이 형성되었다고 생각된다. 그러나 가열 시간이 비교적 큰 증착 시에는 adatom의 활성화된 표면확산에 의하여 고속도강 모재에 널리 산재한 탄화물과의 계면 에너지를 최소화할 수 있는 (200) 결정입의 양도 증가한 것으로 추정된다¹². 증착 온도에 따른 (200) 결정입 양의 변화를 모재별로 분석하면 ASP30의 경우 더욱 뚜렷한 증가를 보이고 있는데 이러한 결과도 동일한 관점에서의 고찰이 가능하다. 그림 6의 ASP30강과 M42강의 미세조직을 보면 백색입자 형태로 나타나 있는 탄화물의 분포와 크기는 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 분말법으로 제조된 ASP30의 경우에는 입자의 크기가 작은 탄화물이 미세하고 균일하게 분포하지만 M42강의 경우에는 비교적 조대한 입자의 분포를 볼 수 있다. 따라서 M42강 위에 증착된 Ti(C, N) 피막은 조대한 탄화물에 의하여 제공된 계면 위에 비교적 안정한 결정입이 형성되어 모재의 가열이 적은 경우에도 비교적 많은 (200) 결정입계를 가지며 상대적으로 ASP30강의 경우에는 모재의 온도가 비교적 큰 경우에만 탄화물과의



Fig. 6. Micrographs of surface morphology of high-speed steel substrates : (a) ASP30 and (b) M42, respectively. (Carbides are shown as white particles.)

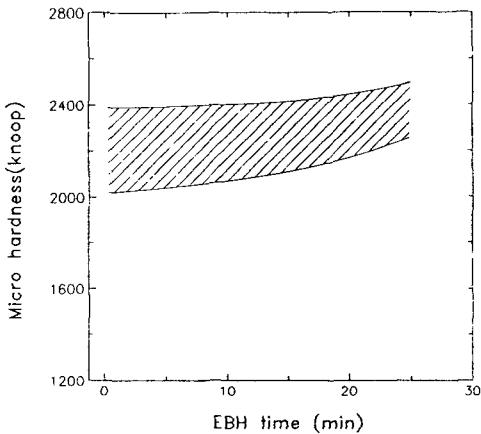


Fig. 7. Effects of substrate heating on the microhardness of Ti(C, N) coatings.

안정적인 (200) 결정입의 형성이 촉진되는 것으로 생각할 수 있다¹⁰⁾.

피막의 미세 경도는 Ti(C, N) 조성에 가장 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으나 기본적으로 미세구조에도 영향을 받으므로 모재의 가열은 미세구조의 변화를 통하여 경도에 영향을 줄 수 있다. 그림 7에는 가열 시간에 따른 피막의 미세 경도의 변화를 나타낸 것이다. 미세 경도의 경우는 피막의 조성을 일정하게 유지하였으므로 그리 큰 차이는 보이지 않으나 모재의 가열 시간이 증가할 수록 증가하는 경향을 보이고 있고 M42나 ASP30강의 경우에는 거의 차이를 보이지 않았다. 이 결과는 피막의 치밀도의 증가가 미세 경도를 증가시킨다는 다른 결과와 일치하는 것이다⁹⁾. 그러나 피막의 우선 방위와 미세 경도사이의 정량적인 상관 관계는 본 연구 범위에서는 분석되지 않았고 추후 좀더 세밀한 연구에서 분석될 것이다.

피막의 밀착성은 피막의 조직, 조성 및 잔류응력 등 여러 요인에 의하여 영향을 받게 되므로 모재의 가열, 이온 세척 등의 도금 전처리 공정에 의하여 많은 영향을 받는 물성이다. 그림 8에는 모재의 가열 시간에 따른 밀착력을 scratch 시험의 임계하중

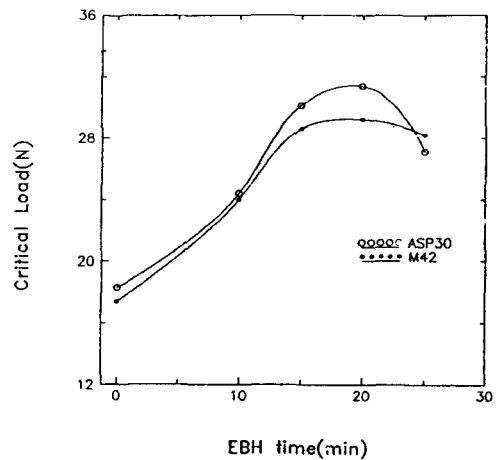


Fig. 8. Effects of substrate heating on the critical load during scratch tests of Ti(C, N) coatings.

값을 지표로 하여 나타내었다. 임계하중 값은 모재에 관계없이 가열 시간에 따라 점차 증가하다가 EBH공정 시간이 20분을 초과하면서 감소하였고 모든 경우에 있어서 ASP30강의 경우가 크거나 비슷한 임계하중을 보였다. Scratch test의 하중에 대한 피막의 저항력은 기본적으로는 소성변형에 대한 저항력에 비례하므로 모재의 가열에 따라 조직이 치밀해 질수록 임계 하중 값이 증가하는 것으로 생각된다.

그리고 밀착력에 대한 모재 가열 효과가 각 모재에 따라 차이를 보이는 것은 모재와 피막사이의 계면 구조와 밀접한 연관이 있는 것으로 생각된다.

고속도강의 경우 탄화물은 주로 Mo나 W 및 Cr에 의한 M_6C 형태와 V에 의한 MC형이 있는데 Hibbs 등은 VC는 extended fcc구조를 가진 M_6C 형의 탄화물과는 달리 NaCl구조를 가지고 있으므로 Ti(C, N)과 정합을 이룰뿐만 아니라 Ti(C, N)이 VC에 용해를 가지고 있어서 계면에 강한 결합력이 존재하게 되어 고속도강 모재의 경우 MC형의 탄화물의 양이 증가할수록 부착력이 증가된다고 하였다⁷⁾.

표 1에 나타난 ASP30과 M42 모재의 화학적 성분을 비교하여 볼 때 M_6C 형의 탄화물의 양은 서로 비슷하지만 바나듐의 양이 훨씬 많은 ASP30이 많은 MC형의 탄화물을 가지고 있을 것으로 추정되며 결과적으로 우수한 부착력을 가지게 될 것으로 생각된다.

또한 VC위에 형성된 결정립 저온의 경우 정합 계면에 의하여 내부에 형성된 전위 등의 밀도가 증가하여 피막의 두께가 두꺼워 질수록 작은 결정립으로 분해되지만 온도가 증가하면 입자의 유동도가 증가하므로 큰 결정립이 유지될 수 있어서 온도 증가에 따른 밀착력의 향상과 관련이 있을 것으로 생각된다^{7, 10)}.

EBH과정은 도금공정의 시작과 함께 중단되므로 모재는 피막이 형성되는 동안 점차 냉각되고 이 과정에서 모재와 피막의 열팽창계수의 차이(각각

13.3×10^{-6} 과 $9.35 \times 10^{-6}(K^{-1})$)에 의하여 큰 잔유응력이 형성되며 그 크기는 도금 시작시의 온도(EBH 종료시의 온도)가 높을수록 증가하는 것으로 보고된바 있다⁹⁾.

따라서 고온에서 도금된 피막의 밀착성의 증가효과는 잔유응력의 영향으로 상쇄될 수 있을 것으로 추정되며, 그 결과 그림 8에 나타난 바와 같이 가열 시간이 20분 이상이 되면 밀착력이 오히려 감소한 것으로 생각된다. 또한 이 효과는 M42강에서보다 ASP30강에 도금된 피막에서 비교적 급격히 일어나고 있음을 알 수 있다.

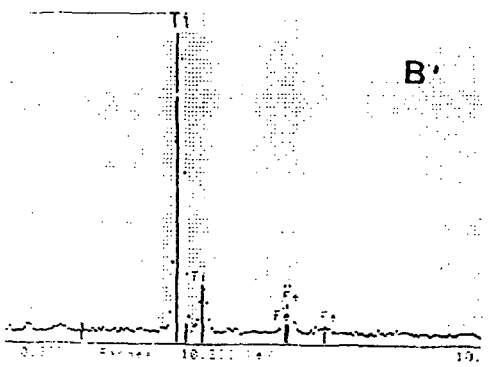
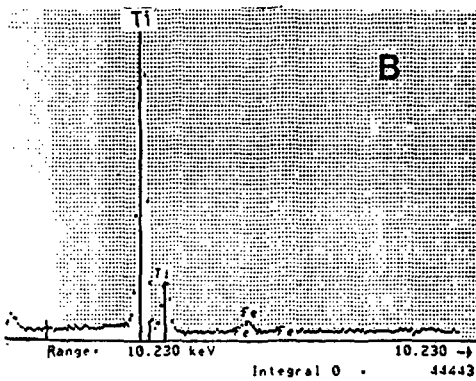
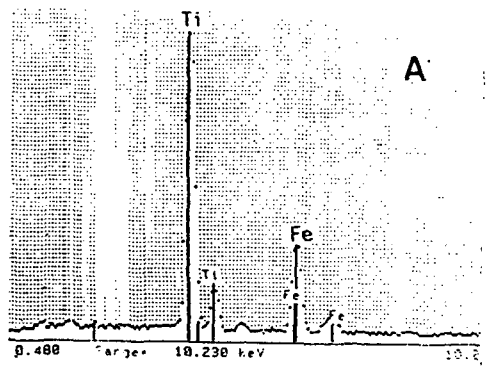
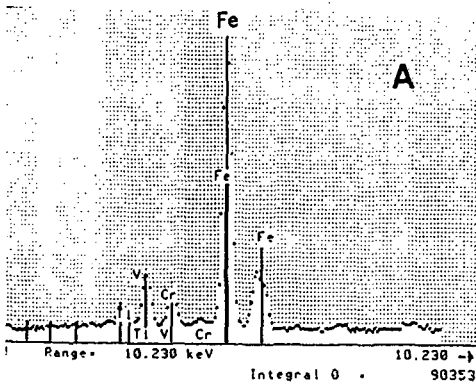
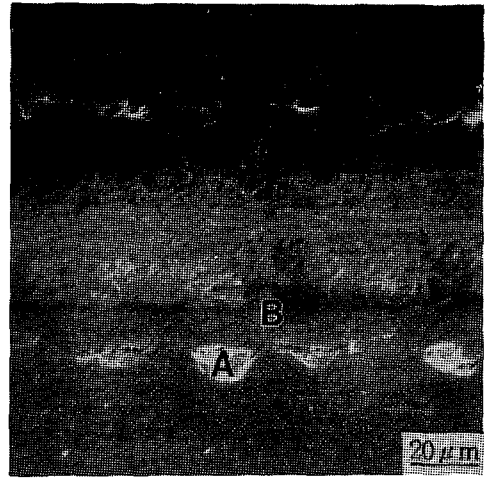
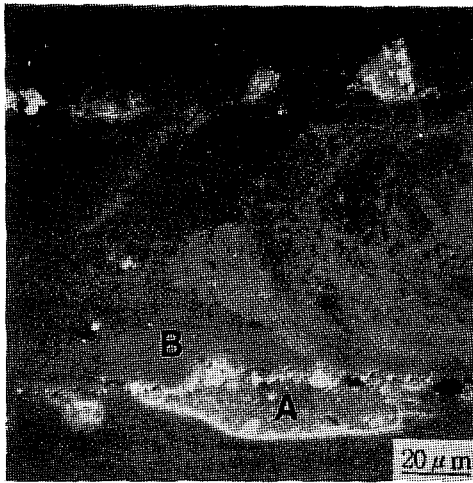
이러한 원인을 고찰해보면 피막과 MC형 탄화물의 계면과 같이 정합성을 유지해야하는 경우에는 잔유응력의 완화 기구가 작동하기 어려우므로 이에 기인한 밀착력의 감소 효과가 matrix에서 보다 더욱 클 것으로 예상되고 그 결과 M42강에 비하여 많은 양의 MC형 탄화물 분포를 가진 ASP30강의 경우에 밀착력의 증대효과가 상쇄되는 효과가 크게 나타난 것으로 추정된다¹³⁾.

이러한 고찰은 stylus자국의 EDS분석 결과로서 더 잘 이해할 수 있다. (그림 9) 가열을 하지 않았을 경우 (a)에는 stylus자국 주위의 미세한 균열 부위인 A부위에는 모재의 Fe성분만 검출되었고 자국의 한 가운데 B에서는 피막의 성분인 티타늄만이 검출되었다. 즉 scratch가 진행하면서 피막과 모재의 분리에 의한 adhesive 파괴가 진행하고 있다는 것을 의미한다.

반면에 가열 시간이 25분인 경우 (c)에는 B부위뿐만 아니라 A부위에서도 티타늄이 많은 양으로 검출되었고 이것은 상대적으로 피막내부에서의 cohesive 파괴에 의한 결과이다.

그리고 임계하중이 최대가 되는 20분의 경우 (b)에는 A부위에서는 (a)나 (c)의 경우보다 철과 티타늄의 함유량이 비슷하게 검출되어 adhesive와 cohesive파괴 mode가 혼재함을 보여주고 있다.

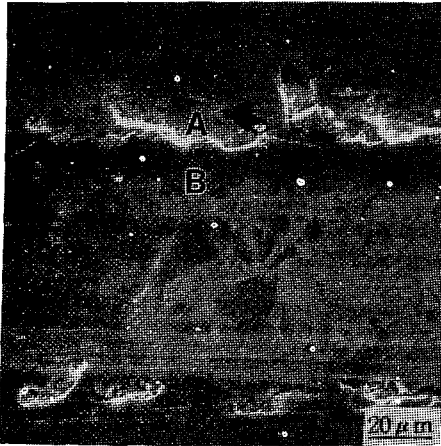
위의 고찰과 같은 관점에서 보면 탄화물과 정합 계면이 작은 저온 증착의 경우에는 모재와 피막사



(a)

(b)

Fig. 9. SEM micrographs and EDS spectrums around the traces of stylus during scratch tests of the Ti(C, N) coatings : (a) 0min., (b) 20 min. and (c) 25 min. of EBH, respectively.



이의 결합력이 비교적 작으므로 피막의 소성 변형이 일어난 B부분과는 달리 stylus의 주변(A)에서는 모재/피막의 계면에서 파괴가 일어나며 온도가 증가되면 피막 내부의 잔유용력의 증가에 의하여 피막 자체의 파괴도 동시에 진행되는 것으로 생각된다.

따라서 과도한 가열의 경우에는 피막내의 잔유용력이 피막내부의 파괴에 대한 저항력을 모재/피막 계면에 비하여 현저히 감소시킴으로서 cohesive mode의 파괴가 뚜렷해진 것으로 생각된다.

4. 결 론

HCD법에 의한 Ti(C, N)도금 공정에서 모재의 가열은 피막의 부착력, 경도, 우선 방위 조직 등의 Ti(C, N)으로 도금된 소재의 내마모성을 결정하는 주요 물성에 영향을 미친다. 모재의 온도가 증가할수록 조직의 치밀화에 의해서 피막의 경도 및 부착력이 증가하며 Ti(C, N)과 강한 결합력을 가지는 MC형 탄화물이 많을수록 부착력의 증가는 더욱 뚜렷하다.

그러나 전지빔 가열 (EBH)방식은 피막의 도금 시에는 사용하지 못하므로 과도한 모재의 가열은 도금과정에서의 모재의 냉각에 수반된 잔유용력의 발생에 의해서 부착력의 저하 효과를 가져올 수 있다. 따라서 15~20분 사이의 EBH가 피막의 부착력을 최적화할 수 있으며 더 높은 경도를 위하여는 피막조성의 조절과 같은 공정에서 최적화하는 것이 바람직할 것이다.

후 기

본 연구는 1993년도 과학기술처 선도기술개발사업 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

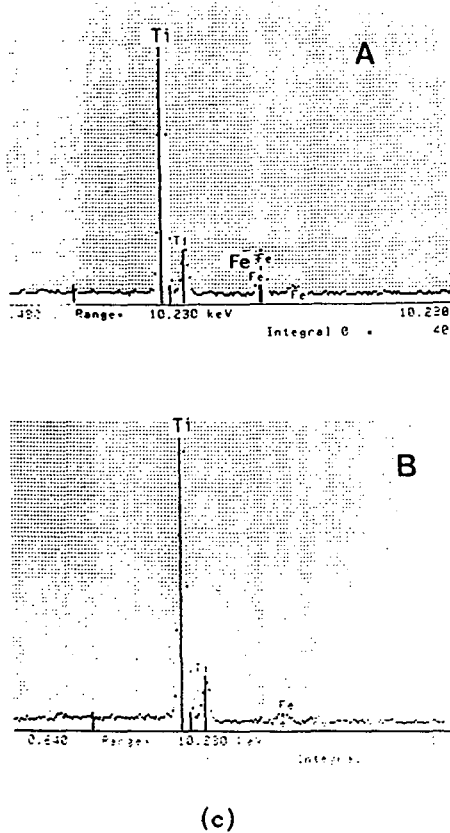


Fig. 9. SEM micrographs and EDS spectrums around the traces of stylus during scratch tests of the Ti(C, N) coatings : (a) 0 min., (b) 20 min. and (c) 25 min. of EBH, respectively.

참 고 문 헌

1. E. Bergman and E. Moll : Plasma Surface Engineering, E. Broszeit et al. (ed.), Elsevier, Amsterdam, (1988) 521
2. Kunihiro Kasiwagi : 金屬表面技術, 30(1979) 232
3. 井口征夫 : 日本金屬學會會報, 32 (1993) 226
4. 小官宗治 : 金屬表面技術, 2 (1978) 2
5. A. Schulz, H.-R. Stock, and P. Mayr : Plasma Surface Engineering, E. Broszeit et al (ed.), Elsevier, Amsterdam, (1988) 639
6. D. M. Mattox : Deposition Technology for Films and Coatings, R. F. Bunsha et al. (ed), Noyes Pub., Park Ridge, NJ, U. S. A., (1982) 255
7. M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E-. Sundgren and U. Helmersson : Thin Solid Films, 122 (1984) 115
8. B. E. Jacobson, C. V. Deshpandey, H. J. Doerr, A. A. Karim, and R. F. Bunsha : Thin Solid Films, 118 (1984) 285
9. H. M. Gabriel and K. H. Kloos : Thin Solid Films, 118 (1984) 243
10. V. Heimerson, J. E. Sundgren, and J. E. Greene : J. Vac. Sci, Tech., A4 (1986) 500
11. A. Matthews and H. A. Sundquist : Proc. Int'l, Ion Engineering Congress, ISIAT '83 & IPAT '83, Kyoto, Japan, (1983)1325
12. L. S. Wen : J. Vac. Sci. Tech., A4 (1986) 2682
13. D. S. Rickerby : J. Vac. Sci. Tech. A4 (1986) 2809