

Arc Ion Plating 方式에 의한 TiCN 蒸着시 反應가스가 코팅층에 미치는 影響

서 창 민* · 김 창 근** · 유 임 준***
(97년 4월 25일 접수)

The effect of reactive gases on the properties of TiCN layer
synthesized by Arc Ion Plating process*

Chang-Min Suh* · Chang-Geun Kim** · Im-Jun Yoo***

Key Words : Arc Ion Plating, 물리증착법(PVD), 화학증착법(CVD), X-선 회절시험, 표면거칠기, 드롭렛, TiN, TiCN

Abstract

This work was intended to study the effect of a partial pressure ratio and a total pressure of reactive gases on the properties of TiC_xN_{1-x} coated layer. In this regard, various TiC_xN_{1-x} coatings were synthesized with C_2H_2 and N_2 mixture gas of different compositions by Arc Ion Plating process which has been highlighted for an industrial purpose. It was revealed from colors and X-ray diffraction patterns that the concentration of carbon of a TiC_xN_{1-x} coating increases with a partial pressure ratio (PC_2H_2/PN_2) as well as a total pressure of C_2H_2 and N_2 mixture gas. Accordingly, the hardness of TiC_xN_{1-x} coated layer increased but the adhesion to the substrate of SKH 51 was degraded. On the other hand, the deposition rate was independent of a partial pressure ratio and a total pressure of mixture gas. It was found that a uniform gas distribution is critical for an industrial application since the composition of a coating depends strongly on the location of a substrate inside of the furnace. As a result of milling tests with different TiC_xN_{1-x} coated end mills, the one which has a low carbon concentration was better than others studied in this work.

* 경북대학교 공과대학 기계공학부

** (주) 뉴-테크

*** 대구 경북 중소기업청

I. 서 론

물리증착법(PVD: Physical Vapor Deposition)은 CVD(화학증착법)보다 훨씬 낮은 온도인 200°C ~ 500°C에서 피막이 형성되므로 고속도강과 공구강 등과 같은 모재를 코팅하기에 적합하다. 물리증착법은 크게 진공증착법, 스퍼터링법 및 이온 플레이팅법으로 나눌수 있으며, 그중 높은 이온에너지를 이용하는 이온 플레이팅 방법이 공구 및 금형코팅에 많이 이용되고 있다.

또한 이온 플레이팅 장비들은 크게 전자빔 방식, HCD(Hollow Cathode Discharge)방식 및 아크 이온 플레이팅 방식으로 대별된다⁴⁾. 이들 중 아크 이온 플레이팅 방식은 기존 방식들이 비정상 방전구역을 이용하는데 반하여 소위 진공 아크(Vacuum Arc)를 사용한다는 점에서 큰 차이가 있다. 아크 이온 플레이팅 방식은 처음 러시아에서 개발 보급되어 코팅장비의 수요가 나날이 대폭 증가하였다⁵⁾. 1980년대에 미국 Multi-Arc사에서 이 방식을 서방 세계에 도입한 이후로 오늘날 독일의 Meta-Plas 사 등에서 개발된 아크 이온 플레이팅 장비를 시판하고 있다⁶⁾.

흔히 물리증착장비를 평가할 때에는 이온화율과 이온에너지를 사용하며, 본 연구에서 사용된 아크 이온 플레이팅 방식은 80%이상의 높은 이온화율과 높은 이온에너지를 나타내므로 매우 우수하다고 할 수 있다. 아크 이온 플레이팅 방식은 다음과 같은 장점들이 있다³⁾.

즉, 넓은 작업범위를 가지고, 높은 증착속도를 나타내며, 밀착력등 물성이 우수하고, Target의 위치에 제한이 없으며, 다성분계 화합물의 코팅이 가능하다.

현재 절삭공구등에 가장 널리 적용되고 있는 황금색의 TiN 코팅은 높은 피막경도와 밀착력을 가지고 있다. 반면 TiC의 경우에는 경도가 TiN보다 높은 Hv 3000 정도이므로 내마모는 강하지만 절삭중 치핑현상이 잘 일어나서 실제로 널리 사용되지는 않는다.

TiN과 TiC는 FCC(면심입방) 구조를 나타내기 때문에 C와 N이 서로 치환될 수 있으므로 TiCN을 형성하여 양자의 장점을 배합하려는 시도가 가능

하다. 이러한 관점에서 외국에서는 메탄과 질소의 혼합가스를 사용하여 TiCN을 합성한 보고가 있으며 이미 상업화되어 그 기술에 대해 높은 로열티를 받고 있다고 알려져 있으나, 아직 국내에서는 안정적으로 상업화되어 있지 않고있다. 그 이유는 C와 N의 성분차에 따른 색상변화 및 품질변화가 심하여 이의 조절문제가 어렵기 때문이다.

한편 반응가스로서 아세틸렌(C₂H₂)이 메탄(CH₄)보다 플라즈마 분위기 하에서 결합이 깨질때 나타나는 화학종의 수가 작고 수소량도 작게되므로 메탄대신 아세틸렌을 사용하는 것이 유리하다는 지적이 있으나 이미 발표된 문헌들에서는 대부분 메탄가스를 사용한 경우 뿐이었다^{10)~13)}.

따라서 본 연구에서는 산업용으로 연구의 필요성이 강조되는 아크 이온 플레이팅 방식에서 반응가스로 자료의 축적이 미흡한 아세틸렌(C₂H₂)과 질소(N₂)의 혼합가스를 사용하여 여러 가지 조건 하에서 TiC_xN_{1-x} 코팅의 합성방법을 연구하였다. 즉 아세틸렌과 질소의 분압비 및 총 압력이 코팅층의 여러 가지 물성치에 미치는 영향을 연구, 분석하였다.

II. 실험방법

2.1 시험편 준비과정

본 연구에서는 증착조건으로 TiCN을 코팅한 후 색상을 측정하기 위하여 스테인레스 강(STS 304)을 준비하였다. 또 코팅의 밀착력, 막두께, XRD등 여러 물성을 측정하기 위하여 고속도강(SKH 51)의 시험편과 절삭시험용 엔드밀을 준비하였다.

고속도강의 원형 디스크 시험편을 제작하기 위하여 지름이 14mm와 25mm인 환봉을 각각 실험 목적에 맞게 두께 1.5mm와 8mm씩 절단하였다. 그 다음 진공로에서 800, 1050, 1180°C에서 각각 50분간 순차적으로 가열한 후 유냉시키고, 570°C에서 각각 1시간씩 뜨임 처리후 서냉하였다. 이때 얻어진 고속도강의 경도는 HRC 62±2 이었다. 고속도강의 열처리된 표면의 산화막을 제거하기 위하여 바렐에서 30분간 연마한 후 emery paper로 #180부터 #1500 까지 연마하고 3μm의 다이아몬드 페이스

트로 최종 연마하였다.

또한 본 연구의 동일조건하에서 코팅된 고속도강의 엔드밀로서 절삭성능을 실험하였다. 이 엔드밀의 지름은 5mm, 날의 수 4개이다.

2.2. 코팅 방법

2.2.1 아크 이온 플레이팅 장치

시험편에 TiCN 화합물을 증착하기 위해 (주)뉴-테크사의 12개의 Ti 타겟이 장착된 아크 이온 플레이팅 장비를 이용하였다. 이 장치는 크게 진공용기, 전원공급장치, 반응가스 공급장치, 진공펌프, 보조 가열원, 시험편 회전치구로 이루어져 있다.

진공용기의 크기는 가로, 세로, 높이가 각각 100×100×150(cm)이며, 순도 99.9%, 직경 65mm의 Ti 타겟을 용기 벽에 12개를 나선형으로 부착시킨다. 시험편에 균일한 코팅을 위하여 바이아스 전원은 30A, 1000V 용량이며, 또한 가스투입구는 진공로 하부에서 이루어지고, 배기는 확산 펌프, 부스터 펌프 및 로터리 펌프를 사용하여 그 반대쪽인 상부에서 행해졌다. 아크 전원공급은 타겟에 최대 100A의 전류를 흘려 줄 수 있도록 설계되었다.

2.2.2 아크 이온 플레이팅 공정

진공로 내에 준비된 304 스테인리스강, 고속도강의 시험편과 엔드밀을 타겟으로 부터 약 25cm의 거리에 장입한 후 진공용기내의 압력을 10⁻⁴torr로 확산펌프를 사용하여 낮추고, 온도를 Mo 히터를 이용하여 250℃로 서서히 가열하였다. 균일한 가열 및 코팅을 위하여 시험편이 장착된 치구는 진공로 중심축에 대하여 공전시켰다. 생성된 아크는 Ti 증기 때문에 고진공하에서도 계속적으로 유지되며, 타겟 표면 위를 초당 수 십미터의 속도로 움직인다. 또한 타겟뒤에 설치된 영구자석의 영향으로 계속 원운동을 하게된다.

본 실험에서는 약 600V의 바이아스 전압으로 2분간 이온세척을 행하였다. 본 연구에서는 총 6개의 타겟을 사용하여 400V의 바이아스 전압을 걸어주면서 중간 도금을 행하였다.

이러한 준비단계의 과정후 본 도금시에는 12개 타겟을 사용하고 주어진 양의 C₂H₂와 N₂ 혼합가스를 공급함과 동시에 바이아스 전압을 낮추어

TiCN 코팅을 행하였다. TiCN 화합물 증착시 반응가스인 아세틸렌(C₂H₂)과 질소(N₂)의 분압비 및 총압력이 TiCN 증착층에 미치는 영향을 실험하기 위해서, Table 1와 같이 6가지 증착조건으로 분류하여 TiCN을 고속도강과 엔드밀에 증착시켰다.

Table 1 Variation of total pressure and gas pressure ratio with TiCN coating by arc ion plating equipment

Specimen	Condition	
	Total pressure (Pa)	P _{C₂H₂} / P _{N₂}
A	1.0	2.0
B	1.0	1.0
C	1.0	0.5
D	1.0	0.25
E	0.5	0.5
F	1.5	0.5

한편 본 연구에서는 C₂H₂와 N₂ 혼합가스의 영향만을 연구하고자 기타 다른 코팅조건들은 모두 고정하였으며, 고정된 코팅공정의 변수들은 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Conditions of TiCN coating process

target current(A)	Bias voltage (V)	target-specimen distance (cm)	chamber temp.(℃)	coating hour (min)
50	300	25	450	80

2.3 코팅층의 물성평가 방법

2.3.1 박막의 색채 측정

색채는 눈의 시각에 의하여 형성된다. 광원에서 출발한 광선은 물체에 부딪쳐 일부는 흡수되고 일부는 반사되어 자극광선을 이루어 눈으로 들어온다. 물체는 각기 고유의 반사율이 있으며 특히 각 파장별로 이 반사율을 따져서 분광반사율이라 한다. 이 분광반사율에 따라서 물체들이 같은 광원 아래 각기 다른색으로 보이게 된다.

본 연구의 분광반사율 측정에는 색차계(Colorimeter TC-1800, Denshoku Co.)를 이용하였으며, 표준광

원을 일반적으로 사용되는 D65로 하였고, 색채를 보는 시야는 2도로 하였다. TiCN 증착 디스크 시편 표면의 색채를 객관성있게 수치화 하기위해 Hunter 색채 좌표계¹⁴⁾의 L, a, b 값을 측정하였다. L는 밝기(lightness)를 나타내며 100에 가까울수록 백색이고, a, b는 색도(색상, 채도)를 나타내며 값이 클수록 선명하고 작을수록 무채색에 접근되므로 회색으로 된다. 또, a값이 증가하면 적색이 강해지고 b값이 증가하면 황색이 증가한다.

2.3.2 X-선 회절시험

본 연구에서 얻어진 코팅 생성물의 상분석 및 결정격자 상수를 구하고 생성된 막의 우선 성장 방향을 알아보기 위하여, X-ray Diffractometer (D/Max-3c, Rigaku Co.)를 이용하여 Table 3과 같은 시험조건으로 조사하였다. 실험후 각 시편의 X-선 회절시험 결과에 대한 분석은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드를 이용하여 행하였다.

Table 3 Conditions of X-ray diffractometer

X - ray	Cu-K α
2 θ	20° - 90°
Scanning speed	2° /min
Tube Voltage	30KV
Tube Current	20mA

2.3.3 코팅막의 표면거칠기 측정

코팅된 박막의 표면거칠기 측정에는 비 접촉식 Laser 표면거칠기 측정기(Rodenstock, RM-600S)를 이용하였다. 이때 Cut-off 값을 0.8mm, 기준길이를 8mm로하여 증착된 박막표면의 평균 거칠기(R_a) 최대 거칠기(R_{max})를 5회씩 측정한 후 그 평균값을 취하였다. 또한 코팅막의 표면상태를 알아보기 위해 SEM으로 1000배 확대하여 이물질과 Droplet 등을 관찰하였다.

2.3.4 코팅막의 두께 측정

코팅된 박막의 두께측정에는 널리 이용되는 CALOTEST 시험기(CSEM Co.)를 사용하였다. 이 측정원리는 직경이 정해진 구(ball)에 다이아몬드 페이스트를 바른후 시험편 표면과 접촉 시키고 하

중을 가하면서 회전시켜 코팅층을 마모시키면 밴드형의 마모 흔적이 나타난다. 코팅층이 마모되면 광학현미경을 이용하여 측정된 길이 X와 Y를 식(1)을 이용하여 증착층의 두께를 결정하였다¹⁵⁾.

$$E = \frac{XY}{2R} \tag{1}$$

2.3.5 미소경도 측정

본 실험에서 증착층의 미소경도 값을 구하기 위하여 마이크로 비커스 경도시험기(Matsuzawa MXT- α 7e)를 사용하였으며, 증착층 두께를 고려하여 하중을 50g으로 하고 고속도강 시험편의 한 시편당 5회씩 측정한 후, 그 평균값을 취하였다.

2.3.6 밀착력 측정

모재와 코팅층의 밀착력 측정에는 Acoustic emission scratch tester(REV-EST, CSEM,Co.)를 이용하였다. 이 시험방법은 경질 박막에 주로 이용하는 방법이다. 즉 다이아몬드로 제작된 팁(tip)을 증착된 시편위에 놓고 팁에 점점 하중을 증가시키면서 시편지지대를 일정한속도로 이송시킨다. 그러면 시험편 위의 팁에 의해 증착층이 모재로 부터 박리가 시작 될 때의 하중을 임계하중(Lc : critical load)이라 하고, 이 하중값을 증착층과 모재의 밀착성의 척도로 사용하는 방법이다¹⁶⁾. Table 4는 실험에 적용한 표준 측정조건을 나타내었다.

Table 4 Standard conditions of scratch test

Diamond stylus tip radius	Loading rate (dL/dt)	Moving rate (dx/dt)	Sensitivity
R = 0.2mm	100 N/min	10 mm/min	1.2 scale/unit

위 실험에서 임계하중의 측정은 증착층의 파괴와 함께 음향이 발생하는데, 기기에 장착된 음향감지기(acoustic detector)에 의해 200kHz를 중심으로 음향을 측정하여, X-Y 기록계에 기록하게 되어 있다. 이 음향기록을 분석하여 처음 음향이 급격히 상승한 곳을 임계하중 값으로 결정하였다.

2.3.7 절삭시험

각기 다른 코팅공정 변수를 사용하여 TiCN을

증착한 엔드밀의 절삭성능을 비교하기 위해 밀링에 의하여 절삭시험을 행하였다. 피삭재는 가로, 세로, 높이를 각각 150, 100, 20(mm) 평판인 기계구조용 탄소강재 S45C로 하였으며, 절삭시험기는 수직밀링머신을 사용하였다.

실험조건은 Table 5와 같이 하여 피삭재의 가로 방향으로 12줄씩 홈파기 절삭을 하였으며, 홈 줄간 간격은 절삭성능에 영향이 없도록 하기위해 2.5mm 씩 남겨 두었다.

Table 5 Conditions of cutting test

cutting MC	cutting depth	rpm	feed speed	total cutting length	coolant
Vertical milling MC	1mm	1400rpm	87mm/min	1800mm	DRY

동일 실험조건에서 코팅된 2개의 엔드밀을 사용하여, 각각 12줄의 홈을 가공한후 홈치수의 변화를 공구현미경(TOPCON-T.U.M 200-D)으로 1/1000 mm 까지 측정하였다. 엔드밀의 마모가 진행되는 것을 알아보고, 그 가공된 줄수와 홈의 폭에 대한 기울기를 구하여 엔드밀의 마모상태를 알아내고, 또한 가공면의 최대 거칠기(R_{max})를 측정하여 피삭재 절삭면의 절삭후의 마무리 상태를 비교

하였다.

III. 연구결과 및 고찰

3.1 TiCN 증착층의 색상 판별

이온 플레이팅공정에서 TiC_xN_{1-x} 합성방법은 TiN의 경우와 마찬가지로 질소와 C_xH_y 성분의 탄소를 포함한 가스를 코팅작업시 진공로 내에 투입하면 된다. 합성되는 Ti 화합물의 색상은 그 조성에 따라 달라지게되며, 널리 알려져 있듯이 TiN은 황금색, TiC는 회색을 나타내게 된다. 또한 TiC_xN_{1-x} 의 색채는 C와 N의 비가 증가함에 따라 황금색(golden), 갈색(brown), 자주색(violet), 검은 자주색(black violet), 회자주색(grey violet) 회색(grey)으로 점차 변화된다¹³⁾. 따라서 TiCN피막 처리시에 미리 색상과 조성의 관계를 파악하게 되면 색상만으로도 피막의 성분을 예측할 수 있는 장점이 있으며 또한 장식용으로 사용하는 경우에는 이러한 다양한 색상으로 관련제품의 다양성을 꾀할 수 있다.

본 연구에서는 각 실험조건 하에서 진공로를 높이 방향으로 크게 3등분하여 304 스테인레스 시편들을 각 위치별로 장입하고 코팅시험을 실시하였

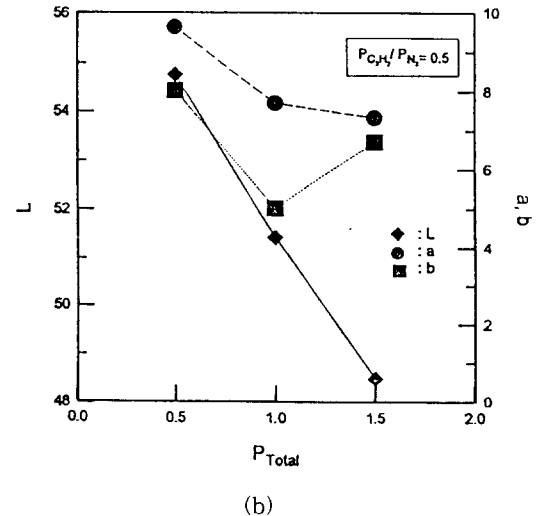
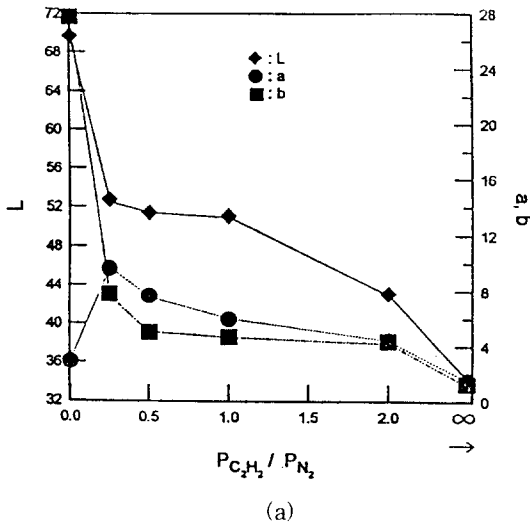


Fig. 1 (a) Variation of L, a, b values with $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ ratio at $P_{Total} = 1.0Pa$
 (b) Variation of L, a, b values with total pressure at $P_{C_2H_2} / P_{N_2} = 0.5$

다. 코팅후 색차계를 사용하여 304 스테인레스 디스크 시편위에 증착된 TiC_xNi_{1-x} 의 L, a, b 값을 구하였다. 전술한 바와 같이 L, a, b에서 L는 광택을, a는 redness를, b는 yellowness를 나타낸다.

Fig. 1과 같이 주어진 총압력 1.0Pa 하에서 아세틸렌과 질소의 분압비가 증가함에 따라 L, a, b 값은 모두 감소하였다. 메탄(CH_4)가스를 사용하여 L, a, b 값과 막의 조성과의 관계를 밝힌 기존의 연구결과¹¹⁾와 비교하여 보면, L, a, b 값이 분압비가 증가함에 따라 감소하는 것은 코팅막의 C 함량이 점차 증가하기 때문임을 알 수 있다. 즉 광택도 L이 감소하는 것은 C의 함량이 증가함에 따라 에너지 밴드에서 전자가 차지할 수 있는 에너지 준위의 수가 감소하기 때문이다¹⁰⁾.

또한 a, b 값은 단순히 C 함량이 증가함에 따라 감소하는데 반해 TiN 코팅의 a 값(2.9)와 TiC의 a 값(1.3)을 고려하면 탄소의 함량이 증가함에 따라 a 값은 초기에 증가한 후 최고치에 도달하고 다시 감소함을 알 수 있다. 그러나 CH_4 가스의 경우 CH_4 와 N_2 의 유량비에 따라 C/N 비가 거의 선형적으로 증가하는데 반하여¹³⁾ C_2H_2 가스를 사용한 본 연구에서는 PC_2H_2/PN_2 의 분압비가 증가함에 따라 L, a, b 값의 감소율이 점차 낮아지는 것으로 미루어 막속의 C/N 비의 증가도 유사하게 분압비에 대해 비선형적임을 추측할 수 있다. 따라서 그 이유는 아직 분명치 않으나 본 연구결과로 미루어 TiCN 증착시 C 함량 조절에 CH_4 가 C_2H_2 보다 유리하다고 본다.

Table 6 Variation of L, a, b, according to position of chamber under D condition

position	L	a	b
upper	57.6	10.6	17.6
middle	54.3	11.3	11.5
lower	52.7	9.6	7.8

예를들면 Table 6과 같이 총 압력이 1.0Pa, 분압비가 0.25인 D 시험편의 경우에는 b 값이 7.8에서 17.6으로 변화하므로 상부로 갈수록 C 함량이 적어짐을 나타내 주고있다. Ti의 양과 CN의 양이 색

상에 미치는 효과도 고려할 수 있으나, Ti이온의 양이 C, N의 양에 대하여 크게 변한다 하더라도 TiCN 코팅층의 색상에는 크게 영향을 미치지 않는다는 연구결과가 있다¹¹⁾. 따라서 Table 6에 정리된 것처럼 진공로의 상부로 갈수록 분압비가 작아지고 있는 것으로 생각할 수 있다.

결국 본 연구에서와 같이 혼합가스를 사용하는 경우에는 진공로의 크기를 작게하든지 혹은 가스 흐름을 고려한 특별한 가스 투입구의 설계가 필요하다고 생각된다.

3.2 X-선 회절시험 결과

X-선 회절시험을 통하여 코팅층의 상분석, 결정 격자상수 및 우선 성장방위에 대하여 연구하였다. 전술한 바와 같이 C와 N은 서로 치환될 수 있으므로 코팅된 화합물이 TiCN이라고 하면 얻어진 X-선 피크들은 TiN과 TiC의 X-선 피크들 사이에 위치할 것으로 예상 할 수 있다. 한편 아크 이온 플레이팅 공정에 의해 형성된 Ti 화합물층의 우선 성장방위는 바이아스 전압과 가스압력 및 온도등에 의해 크게 영향을 받는다.

여기서 결정의 우선 성장방위라 함은 이온 플레이팅 공정과 같은 PVD법에서 어떤 증착조건하에서 특정한 결정면이 에너지를 최소화하고자 다른 면보다 훨씬 강하게 성장하는 것을 가리킨다. 코팅층의 마찰계수와 같은 기계적인 성질들은 성장방위에 크게 의존하므로 결정의 우선 성장방위의 조절은 최종제품의 성능에 큰 영향을 미칠수 있다.

예를들면, TiN 코팅의 경우 동일한 경도를 갖는 (111) 조직보다 (200) 조직의 경우가 더욱 큰 내마모성을 갖는다고 한다¹⁷⁾.

이러한 관점에서 본 연구에서는 코팅된 화합물이 TiC_xNi_{1-x} 인지 확인하고 각 실험조건에서 총압력 및 가스 분압비가 우선 성장방위에 미치는 영향을 알아보하고자 X-선 회절시험을 행하였다. 각 시편에 대한 X-선 회절시험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 예로써 나타낸 X-선 피크들의 위치를 JCPDS 카드와 대조하여 그 결과를 살펴보면 시편들로 부터 코팅층이 면심입방구조로서 (111), (200), (220), (311)의 피크들을 확인할 수 있으며,

또한 피크들에 대응되는 TiN 및 TiC 피크들 사이에 놓여 있음을 확인 할 수 있었으므로 얻어진 코팅층은 TiC_xN_{1-x} 임을 알 수 있었다.

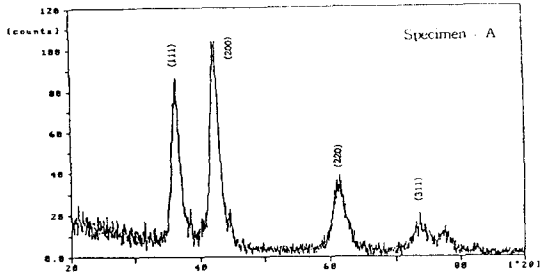


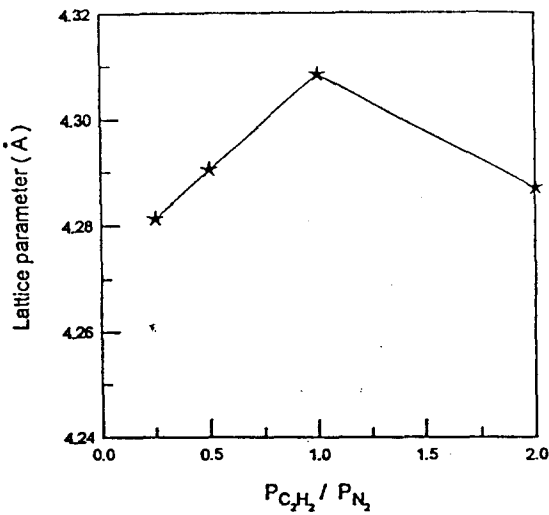
Fig. 2 X-ray diffraction of TiCN coating layer formed by are ion plating

JCPDS 카드에 나와있는 TiN 및 TiC의 X-선 결과를 가지고 각각의 격자상수를 구해보면 TiN의 격자상수는 4.24Å 및 TiC의 격자상수는 4.33Å 이었다. Fig. 2에 예로써 나타나있는 시편의 (111) X-선 피크들로 부터 격자상수를 구한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모두 TiN의 격자상수보다 큰 것으로 미루어 격자점에 위치한 N이 C로 치환됨에 따라 결정격자가 팽창하고 있음을 알 수 있다. 또

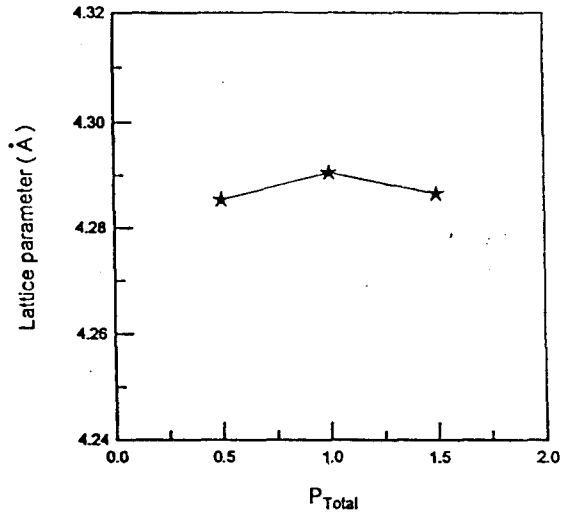
한 그림에 나타나 있듯이 압력비가 0.25에서 1까지 증가함에 따라 격자상수는 증가한다. 즉 이는 TiC_xN_{1-x} 화합물에서 탄소의 함량이 증가함을 의미하나 한편 압력비가 2인 시편의 경우 격자상수가 4.2870Å으로서 분압비 1, 0.5 경우보다 작아지는 경향이 있고 이것으로 부터 미루어 잔류응력등 다른 영향을 크게받고 있음을 나타낸다. 또한 Table 7에서 볼 수 있듯이 (111) 피크로 부터 구한 격자상수는 (200), (220) 피크 들로부터 얻은 격자상수들 보다 큼을 알 수 있는데, 이로 미루어 격자가 변형되어 있음을 확인 할 수 있다.

Table 7 Lattice parameters calculated from different X ray peaks under different coating conditions

	(111)	(200)	(220)
A	4.2870	4.2674	4.2571
B	4.3083	4.2550	4.2774
C	4.2905	4.2516	4.2601
D	4.2813	4.2322	4.2746
E	4.2853	4.2430	4.2661
F	4.2865	4.2640	4.2670



(a)



(b)

Fig. 3 (a) Variation of lattice parameter with $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ ratio at $P_{Total} = 1.0Pa$
 (b) Variation of lattice parameter with total pressure at $P_{C_2H_2} / P_{N_2} = 0.5$

한편 총압력이 증가함에 따라 전술한 바와 같이 TiC_xN_{1-x} 증착막의 C함량이 높아지므로 격자 상수가 증가할 것으로 생각되지만, 오히려 (111) 면으로부터 구한 격자상수를 볼 때 총압력 1.0Pa의 경우가 1.5Pa 경우 보다 더 크게 나타나고 있다. 우선 성장방위는 식(2)에 따라 X-선 회절 시험결과 얻어진 피크들의 강도를 가지고 구할 수 있다¹⁸⁾.

$$T_{hkl} = \frac{(I_{hkl} / I_{r,hkl})}{1/n \sum^n (I_{hkl} / I_{r,hkl})} \quad (2)$$

- T_{hkl} : (hkl)면의 집합조직 계수
- I_{hkl} : (hkl)면의 회절강도
- $I_{r,hkl}$: 분말시편에서의 (hkl)면의 회절강도
- n : 면의 수

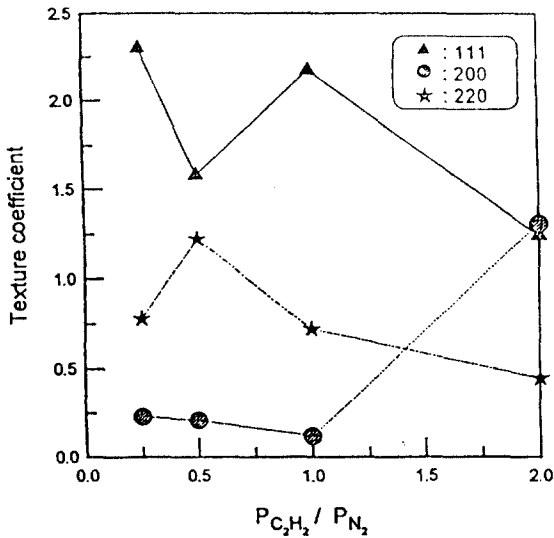
위 식에서 나타나 있듯이 $I_{r,hkl}$ 은 분말 시편에서의 (hkl)면의 회절강도이나 각 조성에 대응하는 TiC_xN_{1-x} 표준시편의 데이터가 없으므로 대신 TiC의 회절강도를 사용하였다. 위 식을 사용하여 TiC_xN_{1-x} 코팅층의 각 결정면들에 대한 집합조직 계수를 구하고, 그 결과를 Fig. 4에 나타

내었다.

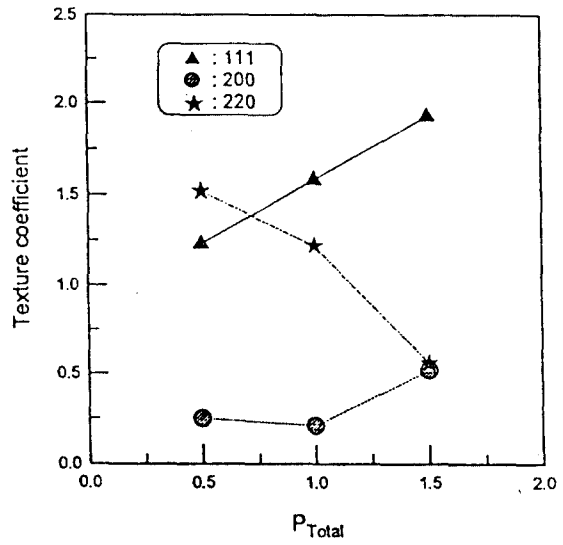
Fig. 4(a)는 총압력 1Pa에서 분압비에 따른 (111), (200), (220)면의 집합조직계수 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 분압비가 낮을 때 (111) 우선 성장방위를 나타내며 분압비가 증가할수록 (111)피크의 강도는 감소하고 (200) 피크 강도는 증가하여 분압비 2에서는 (111), (200) 혼합조직을 보이고 있다. 한편 Fig. 4(b)는 총압력이 0.5에서 1.5Pa로 변할 때 집합조직 계수변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 총압력이 높을 때는 강한 (111) 우선 성장방위를 나타내고 총압력이 감소함에 따라 (220)면의 성장이 두드러져 총압력이 0.5Pa에서는 (111) ~ (220) 혼합배향조직을 나타낸다.

3.3 실험조건에 따른 표면거칠기의 변화

Fig. 5(a), (b)는 여러 시험편의 표면거칠기를 측정된 결과를 나타내었다. 각각 총압력 1.0Pa에서 PC_{2H_2}/PN_2 가스 분압비 및 주어진 가스분압비에서 총압력에 따라 변화하는 시험편상의 조도 변화를 정리한 것이다. 코팅전 시험편들은 $3\mu m$



(a)



(b)

Fig. 4 (a) Variation of texture coefficient with PC_{2H_2} / PN_2 ratio at $P_{Total} = 1.0Pa$
 (b) Variation of texture coefficient with total pressure at $PC_{2H_2} / PN_2 = 0.5$

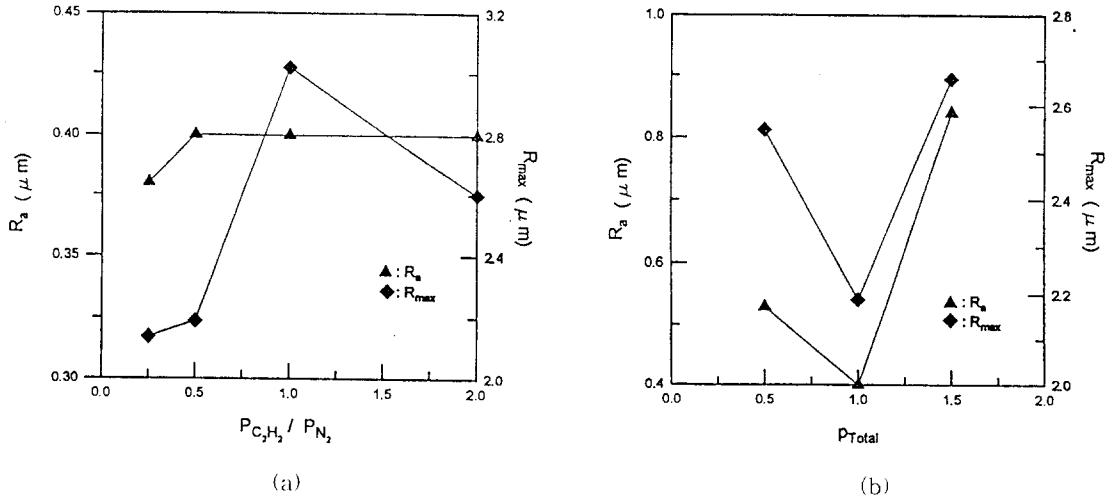


Fig. 5 (a) Variation of surface roughness with $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ ratio at $P_{Total} = 1.0 Pa$
 (b) Variation of surface roughness with total pressure at $P_{C_2H_2} / P_{N_2} = 0.5$

다이아몬드 페이스트로 연마후 모두 $Ra = 0.03 \mu m$ 을 얻었다.

Fig. 5(a)에서 보듯이 가스분압비에 따른 코팅 후 평균거칠기는 $0.4 \mu m$ 정도로 대략 일정한 값을 보이고 있다. 이렇게 표면거칠기가 증가하는 것은 이온세척중 표면에 생기는 요철과 코팅중 Ti 타겟 표면위에 생긴 용융 pool로부터 Ti 액적이 튀어나와 시편과 충돌 부착되기 때문이다. 한편 최대 거칠기는 $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ 의 비가 높은 쪽이 더 크게 되는 경향이 있다. 이것은 Ti 타겟으로부터 튀어나오는 액적의 크기가 $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ 의 비에 의존함을 나타낸다.

Fig. 6은 시편의 표면상태를 알아보기 위하여 C 시편의 표면을 SEM으로 1000배 확대 관찰한 그림이다. 그림에서 나타난 작은 알갱이들은 Ti액적이 충돌하여 응고한 것이다.

Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 총압력 1.0 Pa인 경우 R_a , R_{max} 값이 가장 낮았고 반대로 총압력 1.5 Pa의 경우가 가장 높았다. 즉 진술한 바와 같이 표면거칠기 증대는 주로 Ti 타겟에서 튀어나온 Ti 드롭렛의 수와 그 크기에 따른 것이다. Ti 드롭렛의 수와 밀도는 문헌¹⁹⁾에 따르면 타겟재질, 진공로내 분위기등 여러 변수에 의해 영향을 받는다.



Fig. 6 SEM micrograph of surface of C Specimen at arc ion plating ($\times 100$)

3.4 박막의 두께 변화

Fig. 7에는 CALOTEST에 의해 얻은 TiCN 박

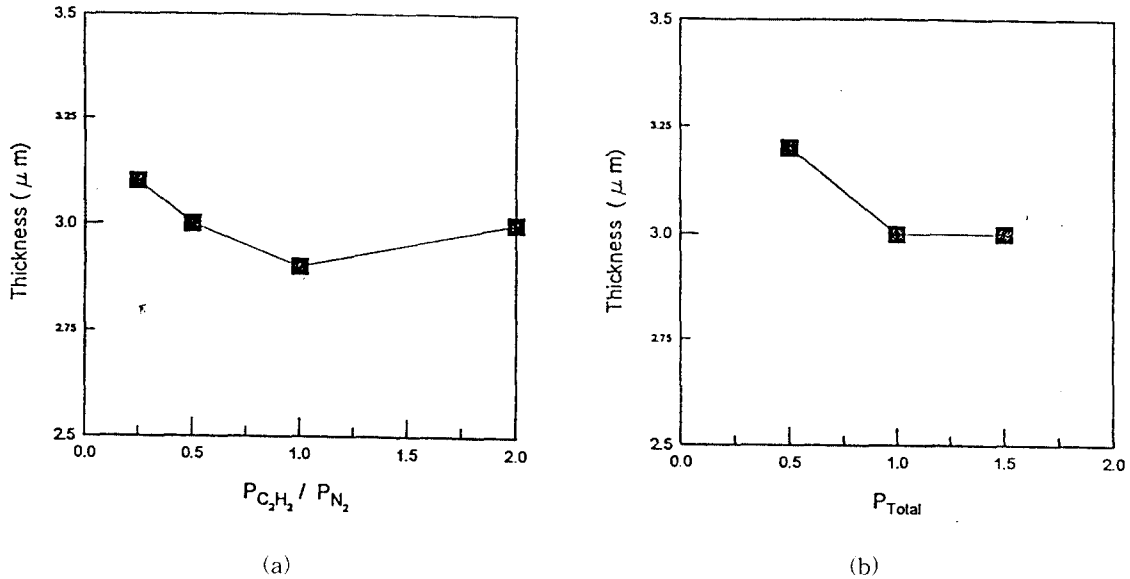


Fig. 7 (a) Variation of coating layer thickness with $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ ratio at $P_{Total} = 1.0 Pa$
 (b) Variation of coating layer thickness with total pressure at $P_{C_2H_2} / P_{N_2} = 0.5$

막의 두께측정 결과이다. 증착 실험조건 범위내에서 $P_{C_2H_2}/P_{N_2}$ 의 변화와 P_{Total} 의 영향에도 불구하고 박막의 두께가 2.9~3.2 μm 으로 비교적 균일한 두께를 얻었으며, 일반적으로 TiCN 증착시 최적두께인 2~4 μm 이내임을 알 수 있다.

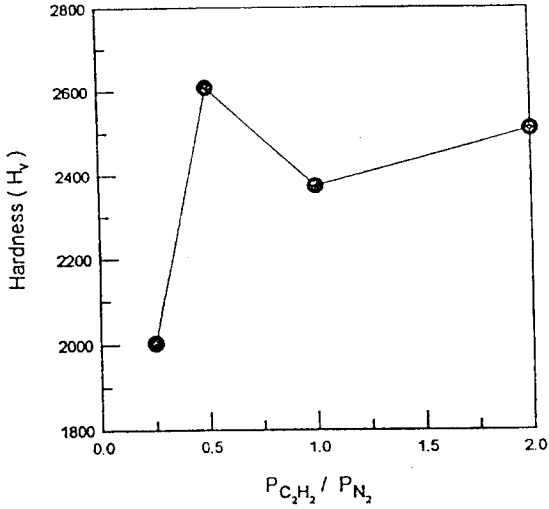
3.5 코팅층의 경도 변화

여러 가지 조건하에서 합성된 TiCN의 비커스 경도를 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 코팅층의 두께가 3 μm 정도이므로 모재의 영향을 배제하기 위해 가능한 10, 25g 등의 작은 하중으로 경도를 측정하여야 하지만 압흔자국의 크기가 너무 작기 때문에 본 연구에서는 50g의 하중을 이용하였다.

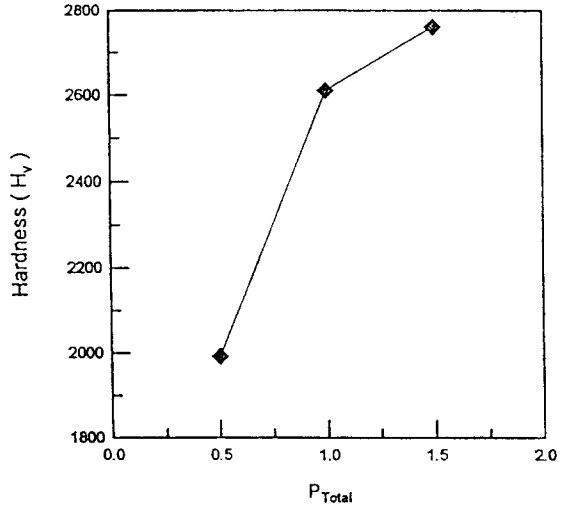
Fig. 8(a)에서 총압력 1.0Pa의 가스 분압비에 따른 경도변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 $P_{C_2H_2}/P_{N_2}$ 의 분압비가 증가함에 따라 코팅층의 경도는 증가하며, 분압비가 0.5일때 가장 크다. 일반적으로 코팅층의 경도는 코팅층의 조

성, 코팅층의 미세조직, 두께 및 모재경도에 의존한다.

Fig. 8에 나타내었듯이 본 연구에서 얻어진 코팅층 두께는 가스압력 및 분압비에 관계없이 비교적 일정하였다. 또 코팅시의 온도도 비교적 균일하게 유지되어 모재 경도도 동일할 뿐만 아니라 코팅층 미세조직 또한 총압력이 1.0Pa로 일정하여 시편에 충돌 적층하기전 이온의 충돌 횟수도 일정하게 유지되었다. 따라서 평균 이온 에너지도 비슷하다고 할 수 있으므로 각 조건에서 유사할 것으로 생각된다. 한편 N_2 와 CH_4 가스를 사용하여 TiCN 증착을 시도한 Randhawa¹²⁾는 증착온도 550 $^{\circ}C$ 이하에서 코팅층이 Ti 수소화합물을 포함하고 있으며, 따라서 증착온도가 낮을수록 동일 조건하에서 얻어진 증착층의 코팅막의 경도가 증가함을 보고하였다. Fig. 8에 보여진 코팅층의 경도는 무엇보다도 C/N의 비와 수소등 코팅층 조성에 크게 의존할 것으로 생각된다.



(a)



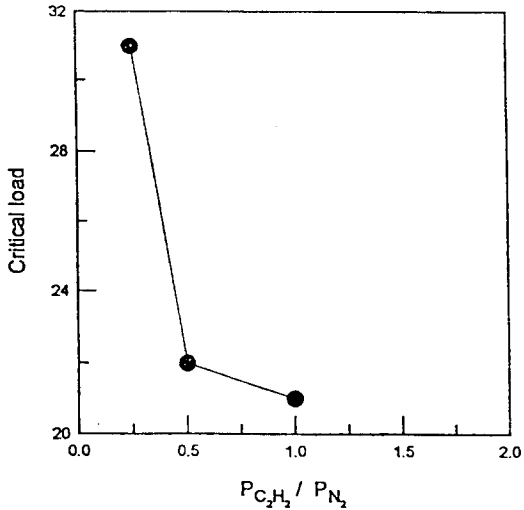
(b)

Fig. 8 (a) Variation of micro Vickers hardness with $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ ratio at $P_{Total} = 1.0Pa$
 (b) Variation of micro Vickers hardness with total pressure at $P_{C_2H_2} / P_{N_2} = 0.5$

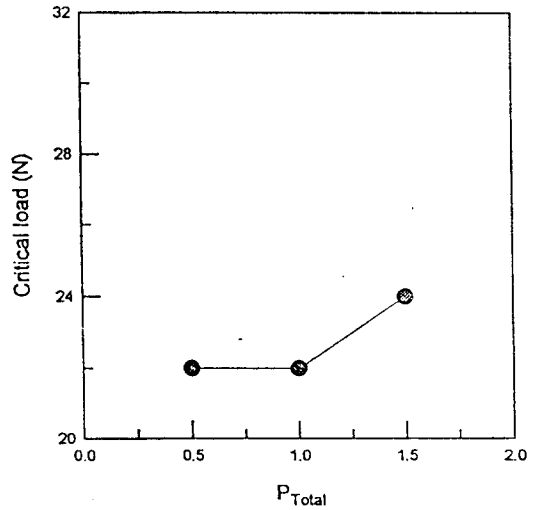
3.6 밀착력의 변화

본 연구에서는 스크래치 테스트로부터 얻은 임계하중(L_c)을 피막의 밀착력이라 정의하고, 총압력

및 가스 분압비에 따른 밀착력의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 고속도강에 입혀진 TiCN코팅층의 밀착력 크기는 대체로 20~30N 정도로 낮게 나타나



(a)



(b)

Fig. 9 (a) Variation of critical load with $P_{C_2H_2} / P_{N_2}$ ratio at $P_{Total} = 1.0Pa$
 (b) Variation of critical load with total pressure at $P_{C_2H_2} / P_{N_2} = 0.5$

고 있다. D 시편의 경우가 가장 양호하여 임계하중이 약 30N 정도이었다. 통상 아크 이온 플레이팅 장비로부터 얻는 TiN의 경우 밀착력이 약 60N 내외임을 감안하면 Fig. 9(a)와 같이 C/N의 비가 낮을수록 밀착력이 높아진다고 할 수 있다.

전체적으로 TiCN 코팅층의 밀착력이 낮은 것은 TiCN 층의 경도가 높은 것으로 미루어 취성이 있을 뿐만 아니라 Ti 드롭렛이 상대적으로 많이 존재하기 때문에 막의 박리가 그만큼 잘 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 막의 밀착력을 높이기 위하여 경사 조성 코팅, 막 두께 조절 그리고 Ti 드롭렛의 조절이 필요하다고 할 수 있다.

3.7 엔드밀의 절삭시험 결과

각기 다른 총압력과 분압비를 가지고 제조된 TiCN 코팅 엔드밀의 절삭성능을 평가하기 위해 밀링시험을 행한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 총 6개의 코팅 시험중 A, B, C, E 조건만을 가지고 절삭시험을 행하였다.

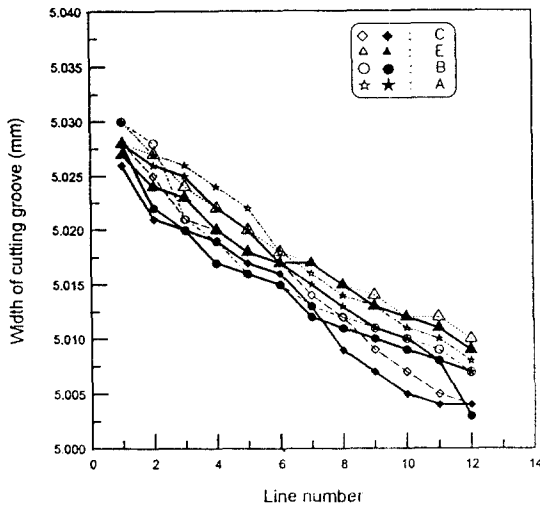


Fig. 10 Variation of width of cutting groove produced by A, B, C, D, E end mill with cutting lincs

본 연구에서 사용한 절삭시험 조건에서는 절삭 가공이 진행됨에 따라 공구의 마모가 일어나고 따

라서 결국 가공층의 폭이 줄어들게 된다. 이러한 관점에서 공구의 마모상태를 가공층 폭을 측정함으로써 추정할 수 있다. 그 결과 Fig. 10와 같이 기울기가 0.99×10^{-5} 로서 E조건으로 코팅된 엔드밀이 가장 양호한 상태를 나타냄을 알 수 있었다.

문헌¹³⁾을 참고로 하면, TiC_xNi_{1-x} 코팅 엔드밀의 경우 X의 범위가 0.2에서 0.3의 경우가 가장 양호하다고 보고되었다. 총압력 0.5Pa, 분압비 0.5인 E 조건의 L, a, b값과 문헌¹³⁾을 참조하면 E조건의 코팅공구는 $x=0.2$ 부근의 조성을 갖는 것으로 추정할 수 있다.

그림에서 볼 수 있는것 처럼 E 조건 다음으로 C, A, B 조건 순으로 공구의 마모상태가 악화되었다. 앞서 측정된 표면조도, 두께, 밀착력등은 공구 성능에 중요한 인자가 될것이 틀림없지만 본 연구 범위의 조건에서 이들 물성치들은 서로 비슷한 값을 나타내고 있으므로 공구성능에 미치는 이들의 효과는 비슷하다고 생각된다. 따라서 E 조건의 경우 경도는 Hv 1992로서 상대적으로 그만큼 낮지만 C 함량이 작으므로 TiN 조성에 다른 조건에 비해 근접하므로 인성이 높을 것으로 예상할 수 있다. 따라서 TiCN 코팅 엔드밀의 제조시 D나 E 조건처럼 소량의 C를 첨가하여 경도를 높이고 인성을 유지하는 것이 중요하다고 할 수 있다.

IV. 결 론

아크 이온 플레이팅 공정에서 아세틸렌과 질소의 혼합가스 비를 변화시켜 여러 가지 TiC_xNi_x 코팅층을 합성하였으며 아세틸렌과 질소의 분압비 및 총압력이 코팅층에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 코팅층의 C 함량은 분압비 뿐만아니라 총압력에 의존하며, 총압력이 증가 할수록 코팅층 내에 C 함량은 증가한다.
2. 진공로 내부에서 시편 위치에 따라 코팅층의 성분이 균일하며 이것은 균일한 가스 분포에 기인한 것이다.
3. 주어진 시험조건하에서 막의 증착속도는 분압비와 총압력에 무관하다.

4. $P_{C_{2H_2}}$ 양이 많아 질수록 표면거칠기가 증대하며, C 함량이 증가하므로 경도도 증가한다.
5. 절삭공구의 성능평가에서 조성이 $x = 0.1 \sim 0.2$ 정도인 E 조건의 엔드밀이 가장 우수한 것으로 나타났다. 즉, 따라서 소량의 C를 첨가하여 경도를 높이고 나머지는 인성을 유지하는 것이 중요함을 알았다.

參 考 文 獻

- 1) J. E. Sundgren and H. T. G. Hentzell, "Critical review : A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase", J.Vac. Sci. Technol., A4(5) pp. 2259-2273, 1986
- 2) T. Sadahiro and K. Shibuki "Application of chemical and physical coating Techniques" Toshiba, Reviw Vol. 37, No 10, pp. 829-832, 1982
- 3) P. C. Johnson: " The cathodic Arc Plasma Deposition of thin film", Thin film processes II edited by J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, Inc. pp. 209-280, 1991
- 4) M. G. Hocking, V. Vasantasree, and P. S. Sidky, "Metallic and ceramic coating" Longman Scientific & Technical pp. 49-102, 1989
- 5) L. P. Sablev, N. P. Atmansky, V. N. Gorbunor, J. I. Dolotov, V. N. Lunev, V. V. Usov, V.S. Patent 3,793,179 February 1974
- 6) Michael Mack : "Surface Technology" published by Metaplas, 1990
- 7) O. Knoteck and A. Schrey : "Handbook of thin film process technology" edited by D. A. Glocker and S. I. Shah IPO Publishing Ltd., pp. x1.0:1-x1.8:6, 1995
- 8) J. E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coating", Thin Solid films, 128, pp. 1-67, 1985
- 9) J. E. Sundgren, B. O. Johanson, S. E. Karlsson and H. T. G. Hentzell, "Mechanisms of reactive sputtering of Titanium nitride and Titanium carbide II : Morphology and Structure", Thin Solid Film, Vol. 105, pp. 367-384, 1983
- 10) H. Randhawa, "Hard coating for decorative applications", Surface and Coating Technology, 36, pp. 829-836, 1988
- 11) E. Danibd et al., "TiCxN1-x coating by using the arc evaporation technique", Material Science and Engineering, A140, pp. 838-841, 1991
- 12) H. Randhawa, "Cathodic Arc Plasma Deposition of TiC and TiCxN1-x films", Thin Solid Films, 153, pp. 209-218, 1987
- 13) E. Erturk, "Ti(C,N) coating using the arc process", Surface and Coating Technology, 46, pp. 39-46, 1991
- 14) 공업진흥청, KRISS-92-136 ET, "색채", 색 좌표계, pp.51-64, 1992
- 15) 申鉉峻, "反應性 스퍼터링법에 의한 ZrN 蒸着層의 組織 및 機械의 特性", 중착층 두께 측정, 3.4.1, pp. 36-38, 1995
- 16) T. Arai, H. Fujita and M. Watanabe "Evaluation of adhesion strength of thin hard coatings", Thin Solid Films, Vol. 154, pp. 387-401, 1987
- 17) K. Holmberg and A. Matthews, "Coating tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering" edited by D. Dowson, Elsevier Science B. V. pp. 173-256, 1994
- 18) 申鉉峻, "反應性 스퍼터링법에 의한 ZrN 蒸着層의 組織 및 機械의 特性", X-선 회절시험, 3.4.2, pp. 38-40, 1995
- 19) H. D. Steffens, M. Mark, K. Moehwald, and K. Reichel, "Reduction of droplet emission in random arc technology", Surface and Coatings Technology, Vol. 46, pp. 65-74, 1991