

아크 이온 플레이팅법에 의해 증착된 TiN과 TiAlN 박막의 기계적특성 비교

윤석영, 이윤복, 김광호

부산대학교 공과대학 재료공학부

A comparative study on mechanical properties of TiN and TiAlN films prepared by Arc Ion Plating Technique

S. Y. Yoon, Y. B. Lee, K. H. Kim

School of materials science and engineering, Pusan National University,
Busan 609-735, Korea

Abstract

TiN and TiAlN films were deposited on SKD 11 steel substrates by an arc ion plating (AIP) technique. The crystallinity and morphology for the deposited films were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical properties of both films were investigated through the indentation, impact, and wear test. Those films fairly adherent to SKD 11 steel substrate, showed hardness values of $2300 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$ and $3200 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$ with a load of 25g, respectively. During impact test, TiAlN films showed much superior impact wear resistance to TiN films. It could be suggested that the TiN films was failed relatively by plastic deformation with oxidation during impact test, while TiAlN films was failed by brittle fracture and resisted the oxidation by the impact energy. The friction coefficient of TiAlN films became lower than that of TiN films at high sliding speed condition although it was higher than that of TiN films at low speed. Therefore, TiAlN films was suggested to be more advantageous than TiN films for high speed machining fields.

Keywords: AIP, TiN, TiAlN, Impact, Wear

1. 서 론

공구, 금형, 및 많은 기계 분야에서 그들의 수명과 성능을 좋게 하기 위해서 높은 경도, 좋은 내마모성 및 화학적 안정성을 가진 TiN 코팅막이 사용되어져

왔으나,¹⁾ 최근에는 뛰어난 물성을 가진, 그 중에서도 특히 높은 내산화성을 나타내는 TiAlN 코팅막이 차세대 코팅막으로 각광을 받고 있다.²⁾ TiAlN 막을 강철 기판에 증착하기 위해서, 낮은 온도에서도 증착이 가능한 물리증착법(PVD) 또는 plasma-enhanced

nced 화학증착법 (PECVD) 이 사용되었다.

Ti-based 코팅막을 증착하는 방법 중에서도, arc ion plating (AIP) 방법^{3, 4)}은 다양한 기판 위에 훌륭한 밀착성과 높은 전류 밀도와 이온화율에 의한 높은 증착속도를 가지는 등의 이점을 가지고 있다. 따라서 AIP방법은 기공율이 극히 작거나 또는 기공이 없고 화학조성이 균일한 치밀한 막의 증착이 가능하다. 그러므로 다른 공정에 비해 AIP방법으로 증착된 코팅막의 경우 높은 경도를 나타낸다. 그러나 AIP방법은 증착과정 중에 발생하는 macroparticle에 의해서 침식 및 부식에 대한 저항성 등의 기계적 성질이 나빠지게 된다. 최근 몇 년간, AIP 기술에서 macroparticle을 감소시키기 위해서 arc 전류와 반응가스등의 증착조건을 조정하거나,⁵⁻⁶⁾ 또는 증착 system에 관형의 필터를 첨가하는⁷⁾ 등의 많은 연구가 행하여지고 있다. 하지만, 많은 연구자가 AIP 방법에서 막의 물성과 공정조종과 관련된 연구를 하는 것에 비해 비교적 소수의 연구⁸⁾만이 AIP방법으로 제작된 코팅막의 충격과 마모거동에 대해 보고되고 있다.

본 연구에서는 AIP방법을 사용하여 SKD 11 기판에 TiN과 TiAlN 코팅막을 증착한 후, 얻어진 코팅막의 경도, 충격 및 마모등의 기계적 특성을 비교 조사하고자한다. 코팅막의 dynamic load에 대한 충격저항성을 알아 보기 위해, 코팅막 표면에 반복적인 dynamic load를 가할 수 있는 ball-on-plate impact시험기를 사용하였으며, 코팅막의 마모특성은 전형적인 ball-on-disk sliding 마모장치를 사용하여 측정하였다.

2. 실험방법

AIP 방법을 이용하여 SKD 11 기판위에 TiN 과 TiAlN 코팅막을 증착하였다. 지름이 20mm, 두께가 3mm인 디스크 형태로 제작된 SKD steel 모재를 아세톤과 알콜을 사용하여 초음파 세척기로 깨끗하게 세척하여 시편표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순

물을 제거한 후 증착장치속으로 장입하였다. 사용된 Ar과 N₂ 가스의 순도는 99.99% 이었고, Ti 타겟 및 TiAl (50 : 50 at.%)의 타겟의 순도 역시 99.99% 이었다. 증착에 앞서, 모재를 10분동안 Ar가스로 ion bombardment를 행하였다. 본 연구의 TiN과

Table 1 Deposition condition for TiN and TiAlN films by arc ion plating method List of figure captions

Process	Variable	Coating layer
Ar ion Bombardment	Temperature	350 °C
	Bias voltage	-800V
	Pressure	6.7×10^{-1} Pa
	Time	10 min
Coating	N ₂ gas pressure	6.7×10^{-1} Pa
	Bias voltage	-100V
	Deposition temperature	400 °C
	Deposition time	60 min

TiAlN 코팅막을 얻기 위한 전형적인 증착조건은 Table 1에 요약되어 있다.

AIP방법을 이용하여 얻어진 코팅막의 결정성은 CuK α 선 (25kV, 10mA) 을 사용한 X선 회절법 (Rigaku, D/Max-2400 diffractometer) 으로 분석하였다. 코팅막의 표면 및 파괴단면형상은 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-4200) 을 이용하여 관찰하였으며, 코팅막의 두께는 stylus (α -STEP) 장치를 이용하여 측정하였다.

코팅막의 경도는 Knoop indenter (Matsuzawa, MMT-7) 를 이용해 25g의 하중으로 열변 측정 후 그 평균값을 구하였다. 코팅막의 dynamic load에 대한 저항성을 알아 보기 위해, 코팅막 표면에 반복적인 dynamic load를 가할 수 있는 ball-on-plate impact시험기를 사용하였다. Impact 시험시, 충격 주파수 및 충격력은 electronic pressure regulator valve를 부착시켜 압축공기로 조절되었다. 본 실험에서 충격용 ball로 직경속도 6mm의 WC ball을 사용하여 일정한 충격주파수 (8Hz) 및 충격력 (50N) 하에서 충격 사이클횟수를 다양하게 변화시켜 (i.e 10^2 , 10^3 , 및 10^4) 실험을 행하였다. 충격시험 후 충격

흔적 (impact crater)의 형상은 광학현미경을 사용하여 관찰하였으며, 충격흔적의 조성분석을 위해 energy dispersive spectroscopy (EDS)를 사용하였다. 코팅막의 마모특성은 전형적인 ball-on-disk sliding 마모장치를 사용하여 측정하였다. 마모시험 시 실험조건으로 온도는 25℃, 습도는 상습 (상대습도 25%)에서 행하였으며, 상대마모재로는 일반 베어링강 (직경 6mm)을 사용하였다. 한편, TiN과 TiAlN 코팅막의 마모거동에 하중 및 sliding speed의 영향을 조사하기 위해 하중은 1N과 5N을 가하였으며, sliding speed는 0.1, 0.3, 0.5m/s로 변화를 주었다. 이때 총 마모거리는 500m로 고정하여 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

AIP 방법으로 증착된 TiN과 TiAlN 코팅막의 파괴단면형상을 전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 1a와 1b에 나타난 바와 같다. 코팅막은 다소 치밀한 미세구조와 매끈한 표면을 가진 2μm정도의 두께로 증착되었음을 알 수 있다. 하지만 Fig. 2a와 Fig. 2b

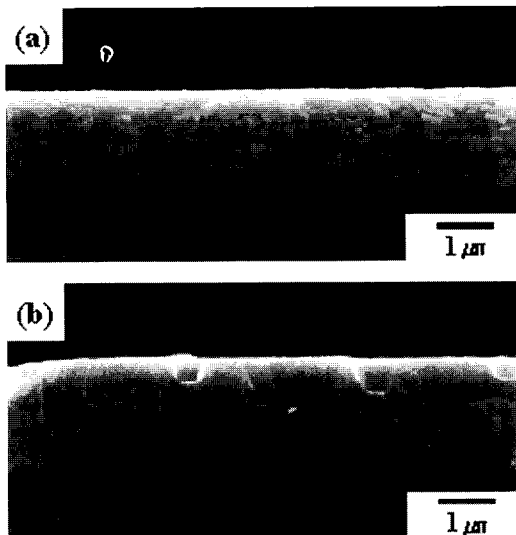


Fig. 1 SEM micrographs for TiN (a) and TiAlN (b) films deposited by arc ion plating technique.

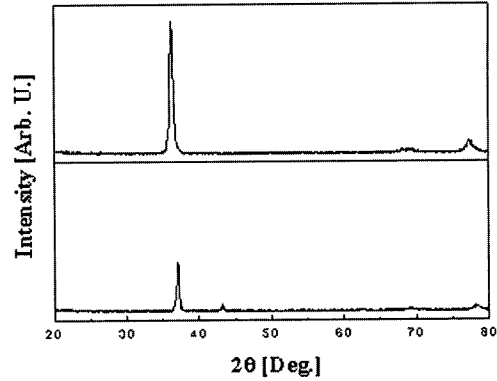


Fig. 2 XRD patterns for TiN (a) and TiAlN (b) films deposited by arc ion plating technique.

의 XRD 분석결과를 보면, 각 코팅막은 서로 다른 결정 방향성을 보임을 알 수 있다. TiN 코팅은 전형적인 NaCl 구조의 강한 (111) 방향의 우선배향성을 가지고 성장하였으며, 이는 일반적으로 물리증착법으로 TiN을 증착할 때 관찰되는 바와 일치하였다.⁹⁾ 그러나, TiAlN 코팅막의 경우 주로 (111)과 (200)으로 비교적 다배향성을 가지고 성장되었음을 알 수 있다. 이와같은 현상은 Al 첨가에 따른 결정 배향성의 변화로 여겨지며, 이는 앞선 연구자의 결과와도 일치한다.¹⁰⁻¹¹⁾

증착된 TiN과 TiAlN 코팅막의 경도를 25g의 하중으로 측정한 결과, 각각의 경도값은 $2300 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$ 과 $3200 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$ 이었다. 이는 같은 하중으로 측정한 기판 (SKD11)의 경도값인 $1070 \pm 50 \text{ kg/mm}^2$ 보다 훨씬 높았다. 그리고 TiAlN 코팅막의 경도가 TiN에 비해 높은 경도를 가지는 것은 TiN에 비해 우선 배향성이 아닌 무질서한 결정배향성, 더 미세한 입자크기, TiN 결정격자의 Ti 자리로 치환해 들어간 Al에 의해 발생하는 잔류응력등의 이유로 설명되어 질 수 있다.¹²⁾

Fig. 3은 다양한 충격사이클에 의해 충격시험을 한 후 TiN 코팅막에 생긴 충격흔적 (impact crater)의 형상과 EDS분석결과를 나타내고 있다. 코팅막에 충격사이클을 10^4 의 횟수만큼 가하였음에도 불구하고 impact crater부근에 가시화된 crack network은

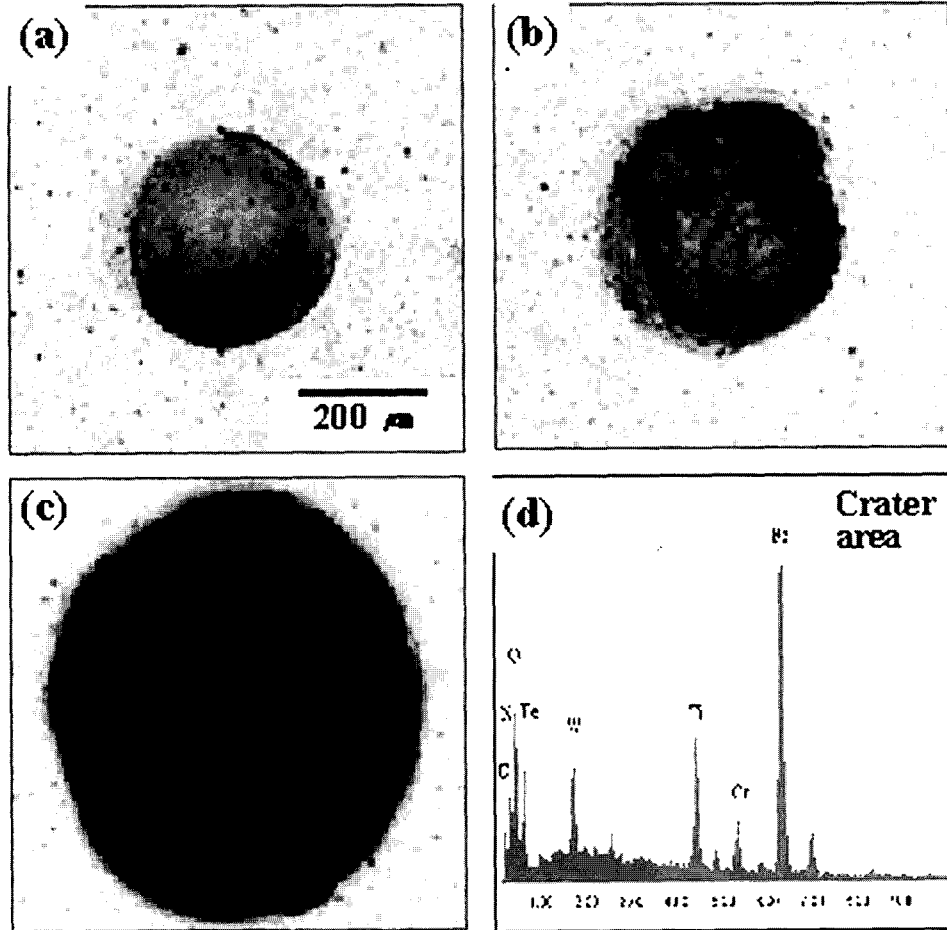


Fig. 3 Morphology and EDS analysis of impact crater for TiN films after number of impact cycles : (a) 10^3 , impacts, (b) 5×10^3 , impacts, (c) 10^4 , impacts, and (d) EDS analysis of crater area on TiN films after 5×10^3 , impacts.

관찰되지 않았다. 하지만, 5×10^3 의 충격사이클에서 코팅막의 부분적인 파괴가 일어나고, 더 높은 충격 횟수 (10^4)에서는 impact crater 직경이 급격히 증가되었음을 볼 수 있다. 한편, 파괴가 일어나기 시작한 5×10^3 의 충격사이클동안 시험된 코팅막의 impact crater 중심부분을 EDS분석한 결과 Ti, W, O, Fe, Cr등이 함유되어 있음을 볼 수 있으며, 이는 impact ball (WC ball)에서 코팅막으로의 물질이동과 impact energy에 의한 코팅막이 산화되었다는 것을 알 수 있다.¹³⁾ 한편, TiAlN 코팅막의 경우 충격

횟수의 증가에 따라 impact crater의 직경의 변화가 그다지 일어나지 않았으며, 10^4 충격횟수에서 코팅막의 부분적인 파괴가 나타남을 Fig. 4에서 관찰할 수 있다. Impact crater의 EDS 분석결과, TiAlN 코팅막의 경우 impact crater 부근이 주로 Ti, W, Fe, Cr 등으로 구성되어 있으며, W, O 등은 무시할 수 있는 정도로 미량만 존재하였다. 이는 TiAlN 코팅막의 경우 TiN에 비해 충격시험동안 impact ball에서 코팅막으로의 물질이동 및 impact energy에 의한 산화가 지연된 것으로 여겨진다. 이러한 결과를 토

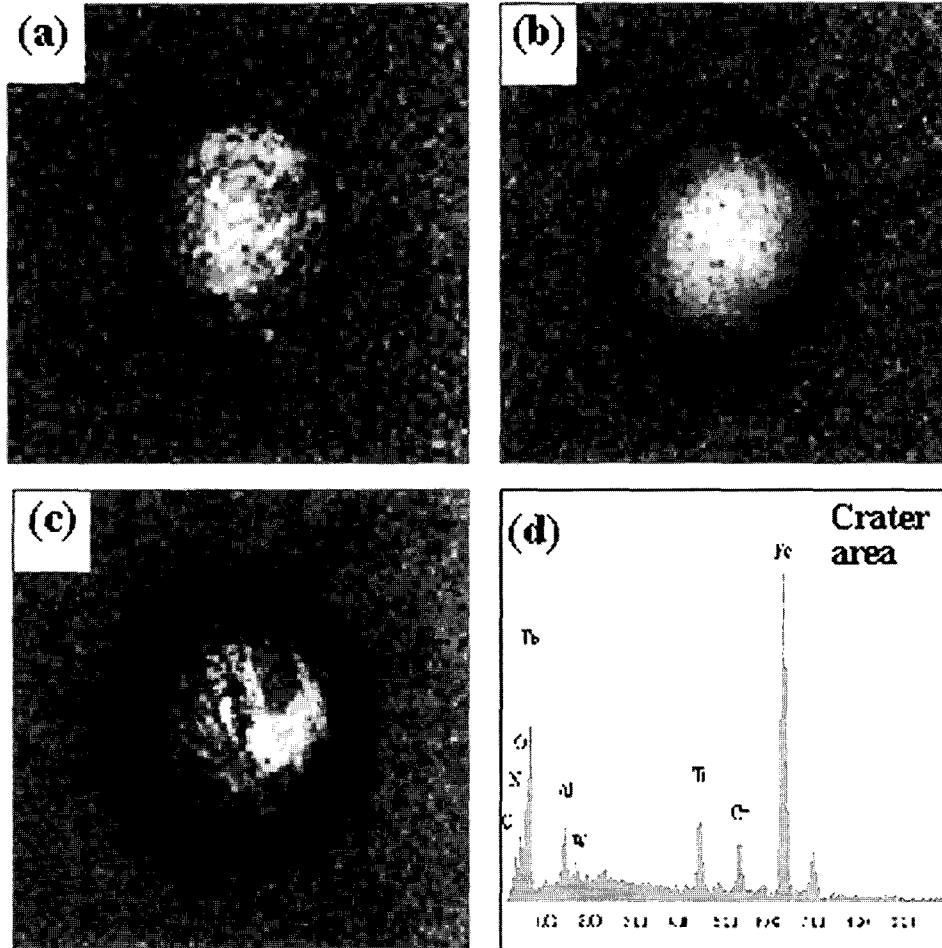


Fig. 4 Morphology and EDS analysis of impact crater for TiAlN films after number of impact cycles : (a) 10^3 , impacts, (b) 5×10^3 , impacts, (c) 10^4 impacts, and (d) EDS analysis of crater area on TiAlN films after 5×10^3 , impacts.

대로, 충격시험시 TiN 코팅막이 TiAlN 코팅막에 비해 보다 쉽게 소성변형이 일어난 반면에, TiAlN의 경우는 탄성거동에 의한 파괴, 다시 말해 취성파괴 및 산화에 대한 저항으로 파괴가 일어났다고 추정할 수 있었다.

Fig. 5는 마모시험시 하중과 속도에 대한 TiN과 TiAlN 코팅막의 평균 마찰계수 (average friction coefficient)의 변화를 나타내고 있다. 전반적으로, 두 코팅막의 마찰계수는 sliding speed가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.¹⁴⁾ 하지만, TiN

코팅막의 마찰계수가 가하여진 하중에 관계없이 낮은 sliding speed에서는 TiAlN 코팅막에 비해 비교적 낮은 값을 나타내고 있다. 그러나, sliding speed가 0.5m/s까지 증가될 때 TiAlN의 마찰계수가 TiN의 마찰계수보다 낮아짐을 볼 수 있다. 이는 TiAlN 코팅막이 TiN에 비해 고속에서의 우수한 마모특성으로 인해 고속용 기계가공분야로의 응용에 보다 관심이 주어질 것으로 여겨진다.¹⁵⁾

Fig. 6는 다양한 마모시험조건에서 TiN과 TiAlN 코팅막에 생긴 마모트랙의 넓이와 깊이의 변화를 나

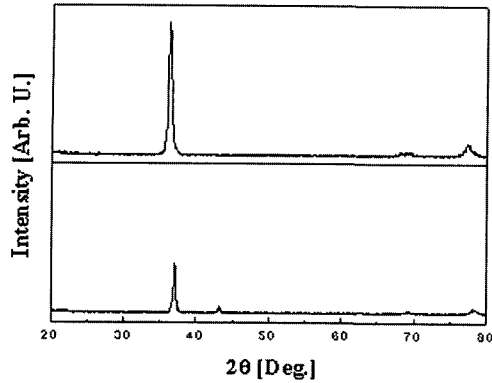


Fig. 5 The variation of average friction coefficient for TiN and TiAlN films as a function of sliding speed against steel ball at different applied loads.

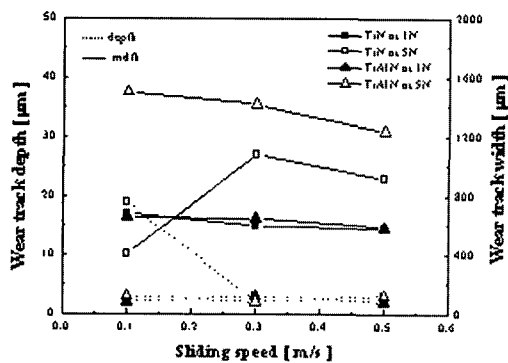


Fig. 6 Wear track depth and width after wear test for TiN and TiAlN films against steel ball at different applied loads.

타내고 있다. 전반적으로, 두 코팅막의 마모트랙넓이는 가하여진 하중에 관계없이 슬라이딩 속도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 슬라이딩 속도가 증가함에 따라 총 마모가동 시간의 감소에 의한 것으로 여겨진다. 그 반면에, 두 코팅막의 마모트랙깊이는 시험조건에 무관하게 거의 감지되지 않을 정도로 미비하였다. 이 결과는 상대 마모재로 사용된 일반 베어링강이 두 코팅막에 비해 강도가 낮기 때문에 마모 시험시 코팅막을 파괴 들어가기 보다는 코팅막 위에 들어붙는 현상 때문인 것으로 사료되며, 이와 같은 마모거동은 주로 adhesive wear behavior¹⁶⁾라

알려져 있다. 한편, 마모실험조건이 sliding speed 0.1 m/s와 하중 5N에서 TiN 코팅막의 경우 상당히 좁고 깊은 마모트랙이 나타나고 있다. 이는 낮은 sliding speed와 높은 하중에서 코팅막인 TiN과 상대재 steel과의 tribochemical reaction에 의한 것이며, 다른 연구자의 결과와도 일치한다.¹⁷⁾

4. 결 론

본 실험에서는 AIP 방법으로 SKD 11 기판 위에 증착된 TiN과 TiAlN 코팅막의 경도, 충격 및 마모와 같은 기계적 특성을 비교 조사하였다. 얻어진 TiN과 TiAlN 코팅막의 경도는 25g의 하중에서 각각 2300 100 kg/mm²과 3200 100 kg/mm²의 값을 가졌다. TiAlN 코팅막은 TiN 코팅막에 비해 비교적 뛰어난 충격 마모 저항성을 보였다. 충격시험시, TiN 코팅막의 경우 산화에 의한 소성변형에 의해서 파괴가 일어나고, 반면에 TiAlN의 경우는 취성파괴 및 impact energy에 의해 생기는 산화에 대한 저항으로 파괴가 일어난다는 것을 추정할 수 있었다. 그러나 TiN 코팅막의 경우 TiAlN 막에 비해 전반적으로 우수한 abrasive wear 저항성을 보인 반면에, 높은 sliding speed (본 실험시, 0.5m/s)에서는 TiAlN 코팅막이 TiN에 비해 다소 마찰계수가 낮았으며, 이는 TiAlN 코팅막이 TiN에 비해 고속에서 우수한 마모 특성을 가진다는 사실을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 국가지정연구 (NRL) 사업을 통하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Boelens, H. Veltrop, Surf. Coat. Technol. 33 (1987) 63.
2. W. D. Munz, J. Vac. Sci. Technol. A4 (6)

- (1986) 2717.
3. G. H. Kang, H. Uchida, E. S. Koh, Surf. Coat. Technol. 86/87 (1996) 421.
 4. H. Ljungcrantz, L. Hultman, J. E. Sundgren, Surf. Coat. Technol. 63 (1994) 123.
 5. A. W. Baouchi, A. J. Perry, Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 253.
 6. J. Kourtev, R. Pascova, E. Weibmantel, Thin Solid Films 287 (1996) 202.
 7. P. J. Martin, R. P. Netterfield, T. T. Kinder, Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 239.
 8. A. N. Panckow, J. Steffenhagen, B. Wegner, L. Dubner, F. Lierath, Surf. Coat. Technol. 138 (2001) 71.
 9. M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, Surf. Coat. Technol. 132 (2000) 143.
 10. M. Pinkas, J. Pelleg, M. P. Dariel, Thin Solid Films 355-356 (1999) 380.
 11. U. C. Oh, J. H. Je, J. Appl. Phys. 3 (1) (1993) 1692.
 12. K. H. Kim, S. H. Lee, Thin Solid Films 283 (1996) 165.
 13. W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, Tests, Thin Solid Films 270 (1995) 431-438.
 14. J. H. Hsieh, C. Liang, C. H. Yu, W. Wu, Surf. Coat. Technol. 108-109 (1998) 132.
 15. M. V. Stappen, L. M. Stals, M. Kerkhofs, C. Quaeys, Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 629.
 16. S. Wilson, A. T. Alpas, Tribo-layer Formation during Sliding Wear of TiN Coatings, Wear 245 (2000) 223-229.
 17. K. N. Andersen, E. J. Bienk, K. O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhoj, J. Bottiger, Surf. Coat. Technol. 123 (2000) 219.