

아크이온 플레이팅법으로 WC-Co에 증착된 TiN 및 TiAlN 박막의 충격특성 비교

윤순영, 류정민, 윤석영, 김광호

부산대학교 공과대학 재료공학부

Comparative study on impact behavior of TiN and TiAlN coating layer on WC-Co substrate using Arc Ion Plating Technique

S. Y. Yoon, J. M. Yoo, S. Y. Yoon, K. H. Kim

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

Abstract

TiN and TiAlN coating layer were deposited on WC-Co steel substrates by an arc ion plating (AIP) technique. The crystallinity and morphology for the deposited coating layers were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The impact behaviors of the deposited TiN and TiAlN coating layer were investigated with a ball-on-plate impact tester. Beyond 10^2 impact cycle, TiAlN coating layer showed superior impact wear resistance compared to TiN coating layer. On the other hand, both TiN and TiAlN coating layers started to be partially failed between 10^2 and 10^3 impact cycle. Above 10^3 impact cycle, TiN and TiAlN coating layers showed similar impact behavior because of the substrate effect.

Keywords : TiN, TiAlN, Impact test, AIP

1. 서 론

상온과 고온에서 경도와 내마모성이 우수한 초경합금 (WC)은 공구, 금형등과 같은 내마모공구나 내충격공구등에 사용되어지고 있다. 특히 WC-Co 초경합금은 기계적성질이 보다 우수하여 여러 산업 분야에 가장 널리 사용되어 지고 있는 재료이다. 이와 같이 널리 사용되어 지고 있는 공구의 성능을 향상시키고 또한 공구의 수명을 보다 연장시키기 위하여 공구 표면에 보호 피막을 코팅하는 방법에 대하여

많은 연구가 진행되어 왔으며,¹⁾ 특히 높은 용접과 좋은 기계적성질 (경도, 내마모성, 화학적 안정성 등)을 가지는 경질 TiN 코팅막이 사용되어왔다.^{2, 3)} 하지만, 최근들어 공구의 작업조건이 가혹해짐으로 인해 보다 나은 성능을 지닌 코팅막이 요구되었으며, 이와 같은 요구를 만족시킬 수 있는 차세대 경질 코팅막중에서 특히 우수한 내산화성을 지닌 TiAlN 코팅막이 각광을 받고 있는 실정이다.⁴⁾

경질 박막인 Ti-based 코팅막의 증착방법으로는 일반적으로 PVD 법 (Physical vapor deposition)⁵⁾

과 CVD (Chemical vapor deposition)⁶⁾ 법이 이용되어지고 있다. 그 중에서도 낮은 온도에서 다양한 기관 위에 우수한 밀착성, 높은 전류밀도와 이온화율에 의한 높은 증착속도를 갖는 arc ion plating (AIP)⁷⁻¹⁰⁾ 방법이 주목을 받고 있다. 최근까지 AIP법으로 증착된 코팅막의 공정제어과 물성에 관해서는 많은 연구가 되어 지고 있으나, AIP법으로 증착된 코팅층의 충격 내마모성에 관한 연구는 극히 미흡한 실정이다.¹¹⁾ 따라서, 본 연구는 ball-on-plate impact tester를 사용하여 AIP법으로 초경재료인 WC-Co를 모재에 증착된 TiN과 TiAlN 코팅막의 dynamic load에 대한 충격저항성에 대하여 조사하였다. 한편, 반복적인 dynamic load를 가한 충격시험 후 주사전자현미경을 이용하여 TiN과 TiAlN 코팅막의 파괴거동을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

TiN과 TiAlN 코팅막을 증착시키기 위하여 지름이 20mm이고 두께가 3mm인 디스크 형태의 WC-Co 모재를 사용하였다. 코팅에 앞서, 모재를 아세톤과 알코올에 각각 20분씩 세척하여 표면에 존재하는 잔류 유기물과 불순물을 최소화하여 장치에 장입하였다. TiN 과 TiAlN 코팅막을 얻기 위해 AIP 장치를 사용하였으며, 사용된 Ar과 N₂의 순도는 99.99%, Ti 및 TiAl (50 : 50 at%) 타겟의 순도는 99.99% 이었다. 증착에 앞서 10분 동안 모재를 Ar 가스 이온 bombardment etching을 실시하였다. 본 연구에서의 TiN과 TiAlN 코팅막을 얻기 위한 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

이와 같이하여 얻어진 TiN과 TiAlN 코팅막의 결정성을 조사하기 위해 CuK α 선 (25kV, 10mA)을 사용한 X선 회절법 (Rigaku, D/Max-2400 diffractometer)을 사용하였다. 코팅막의 표면 및 파괴 단면은 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였으며, 코팅막의 두께는 Stylus (a-STEP) 장치를 이용하여 측정하였다.

Table. 1 Deposition condition for TiN and TiAlN films by arc ion plating method, and hardness value of TiN, TiAlN coating layers

Process	variable	Coating layer
Ar ion Bombardment	Temperature	350 °C
	Bias voessure	-800V
	Pressure	6.7×10^{-11} Pa
	Time	10 min
Coating	N ₂ gas pressure	6.7×10^{-11} Pa
	Bias voltage	-100V
	Deposition temperature	400 °C
	Deposition time	60 min

코팅막의 dynamic load에 대한 저항성을 알아보기 위해, 코팅막 표면에 반복적인 dynamic load를 가할 수 있는 ball-on-plate impact시험기를 사용하였다. 충격시험시, 충격주파수 및 충격력은 electronic pressure regulator valve를 부착시켜 압축공기로 조절되었다. 본 실험에서는 직경 6mm의 WC ball을 충격용 ball로 사용하였으며, 일정한 8Hz의 충격주파수와 50N의 충격하중 하에서 충격사이클 횟수를 다양하게 변화시켜 (10², 10³, 및 10⁴ 등) 충격실험을 실시하였다. 충격시험 후 충격흔적 (impact crater)의 형상은 광학현미경 (OLYMPUS, PMG3-613U W/Acc)과 SEM으로 관찰하였고, 마모압흔의 부피 (impact wear volume)는 광학현미경과 stylus 장치를 사용하여 측정하였으며, 충격흔적의 조성분석을 위해 energy dispersive spectroscopy (EDS)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험을 통해 증착된 TiN과 TiAlN 코팅막의 결정성을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 TiN 코팅막은 NaCl 구조의 강한 (111) 우선배향성을 가지고 성장 되었으며, 이는 PVD 방법으로 TiN을 코팅하였을 때 나타나는 (111) 우선배향 현상과 일치하였다¹²⁾. 반면, TiAlN 코팅막의 경우 (111), (200)의 결정성을 가지며, 상대적으로 다배향성을 가지고 성장되었음을 볼 수 있

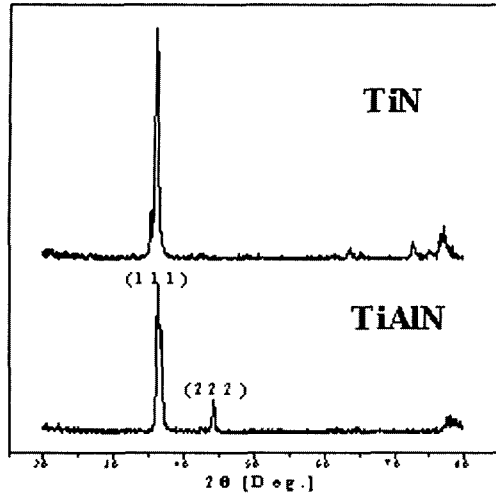


Fig. 1 XRD Pattern for TiN and TiAlN coatingayer on WC-Co

었다. 이러한 현상은 Al의 첨가에 따른 결정배향성의 변화로 여겨지며, 이는 선행된 연구의 결과와 일치한다.^{13,14)} Fig. 2의 SEM micrographs는 TiN 과 TiAlN 코팅막의 파단단면형상이며, TiN 코팅막은 다소 치밀한 주상형의 미세구조를 갖는 반면, TiAlN 코팅막은 주상형의 미세구조가 약해지고, 보다 치밀한 구조로 되어있음을 알 수 있다. 이는 코팅막의 경

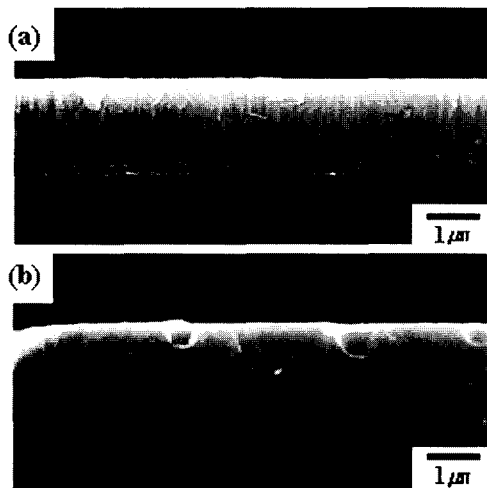


Fig. 2 Cross-sectional SEM images for TiN (a) and TiAlN (b) coating layer prepared by AIP technique

도 측정시 TiAlN ($3200 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$) 코팅막이 TiN ($2300 \pm 100 \text{ kg/mm}^2$) 코팅막보다 높은 경도값을 갖는 것과 부합되는 결과이다.

Fig. 3은 다양한 충격사이클로 충격실험을 실시한 후 TiN과 TiAlN 코팅막에 생긴 충격흔적 (impact crater)의 형상을 관찰한 것이다. 10^2 의 충격사이클을 주었을 때, 두 코팅막의 impact crater부근에 가시화된 crack network이 보여지지 않았다. 하지만, TiN코팅막에 비해 TiAlN 코팅막의 impact crater의 크기가 다소 작음을 볼 수 있다. 이는 TiN 코팅막이 TiAlN 코팅막에 비해 보다 쉽게 소성변형이 일어나는 반면에, 상대적으로 TiAlN 코팅막은 탄성거동에 의한 강한 반발로 인한 것으로 추정되어진다. 그러나, 4×10^2 의 충격사이클을 준 경우 TiN 코팅막의 impact crater의 중앙부분에서부터 부분적인 파괴가 관찰되었고, TiAlN 코팅막의 경우는 8×10^2 의 충격사이클을 준 경우 코팅막의 impact crater의 중앙에서부터 부분적인 파괴가 관찰되었다. Fig. 4는 충격사이클에 따른 마모압흔의 부피 (impact wear volume)변화를 나타낸 것이다. 코팅막의 파괴가 일어나기 전인 10^2 의 충격사이클 이하에서는 TiAlN 코팅막에 비해 TiN 코팅막이 많은 양의 마모가 발생하였다. 이는 TiN 코팅막이 소성거동을 통해 변형이 진행되어지는 동안, TiAlN 코팅막은 TiN 보다 높은 경도로 인해 충격에 대하여 탄성적으로 강하게 반발한 것으로 여겨진다. 하지만 코팅막의 파괴가 발생한 이후의 충격사이클에서는 급격히 마모압흔의 부피가 증가하여 TiAlN 코팅막의 마모압흔의 부피가 TiN 코팅막보다 크게 증가하였음을 볼 수 있다. 이는 Fig. 3(c)에서 볼 수 있듯이 impact crater 내에서 소성변형에 의한 TiN 코팅막의 파괴가 중앙부분에서 외면지역으로 진행되고 있는 반면, TiAlN 코팅막의 경우 탄성을 통한 취성거동으로 코팅막의 파괴가 외곽지역까지 이미 완료 되었음을 볼 수 있다 (Fig. 3(g)). 따라서, TiAlN 코팅막의 경우 파괴가 일어난 직후 급격한 취성파괴 거동으로 인해 코팅막의 마모 부피변화가 모재의 영향을 받아 크게

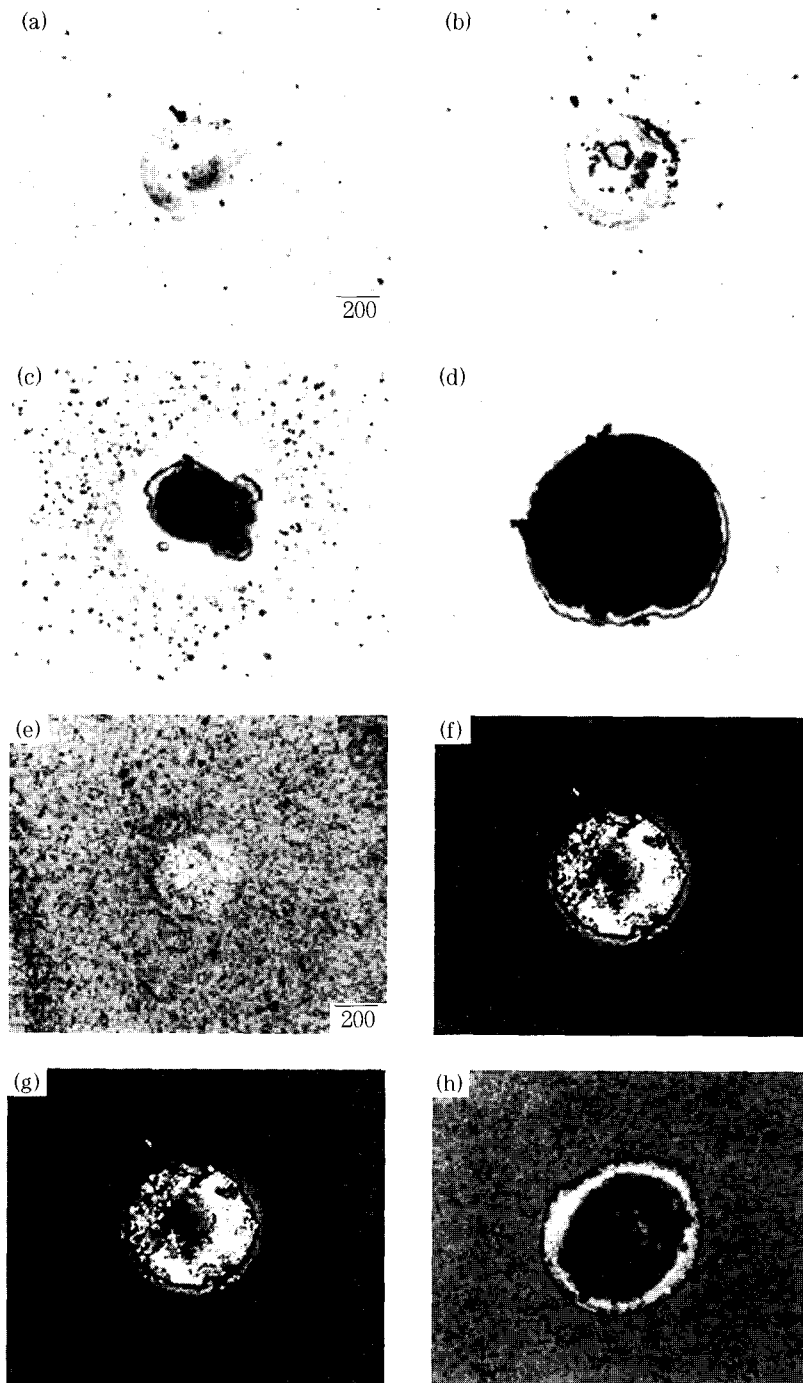


Fig. 3 Morphology of impact cavity for TiN(a~d) and TiAlN(e~h) coating layers after number of impact cycles. (a) and (e) 10^2 impacts, (c) and (g) 3×10^3 impacts, (d) and (h) 10^5 impacts, (b) 4×10^2 impacts, (f) 8×10^2 impacts

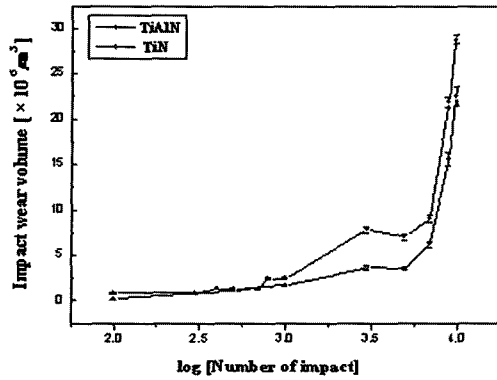


Fig. 4 Impact wear volume for the TiN and TiAlN coating layer as a function of number of impact cycle

증가하였고, TiN 코팅막은 코팅막 자체의 소성변형으로 인해 모재의 영향을 보다 적게 받음으로 파괴가 진행된 후에도 마모부피의 변화가 보다 완만하게 진행된 것으로 여겨진다. 그러나, 10^3 의 충격사이클 이상에서의 TiN과 TiAlN 코팅막은 중앙부분에서 외면지역으로의 파괴가 완료되어 전체적인 마모부피의 변화에 크게 영향을 주지 못하고 모재의 충격특성을 따라 비슷한 마모거동을 보이고 있음을 알 수 있었다.

TiN 코팅막의 부분적인 파괴가 발생한 4×10^2 의 충격사이클의 파괴면을 SEM과 EDX로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 TiN 코팅막과 모재와의 파괴가 발생한 계면부분을 관찰한 것으로, TiN 코팅막은 impact energy에 의해 소성거동으로 코팅막의 변형이 진행되었음을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 파괴가 일어난 계면부분중 impact crater 중심부분에 근접한 부분을 EDX로 분석한 결과로, WC-Co의 모재와 소량의 Ti와 O가 동시에 존재함을 알 수 있다. 이는 코팅막의 소성변형에 의해 소량의 Ti가 모재에 잔류하고 있음을 보여준다. 한편, Fig. 5(c)는 파괴가 일어난 계면부분중 코팅막에 근접한 부분을 EDX로 분석한 결과로, Ti와 소량의 W과 O이 같이 존재함을 알 수 있고, 이 현상은 impact ball (WC ball)에서 코팅막으로의 물질이동에 의한

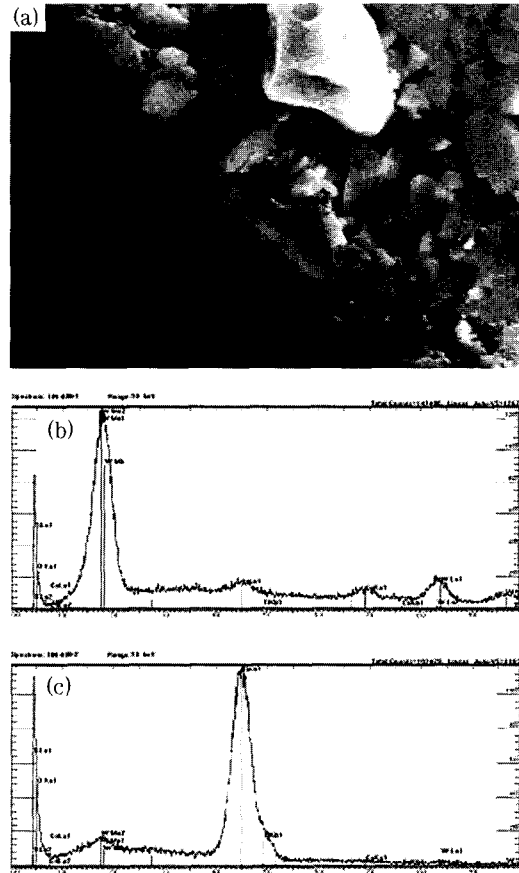


Fig. 5 Morphology and EDS analysis after impact test for TiAlN (a) SEM image of broken area on impact cavity for 4×10^2 impact cycle (b) EDS analysis of cavity in area S from (a), (c) EDS analysis of cavity in area C from Fig. 5 (a), (c) EDS analysis of cavity in area C from Fig. 5 (a), respectively.

것으로 여겨진다.¹⁵⁾

Fig. 6은 TiAlN 코팅막의 부분적인 파괴가 발생한 8×10^2 의 충격사이클의 파괴면을 SEM과 EDX로 분석한 결과를 보여 주고 있다. Fig. 6(a)는 TiAlN 코팅막과 모재와의 파괴가 발생한 부분을 관찰한 것으로, TiAlN 코팅막은 impact energy에 대해 탄성거동을 한 후 취성파괴를 동반함으로 급격한 막의 파괴가 진행되고 있음을 잘 보여 준다. Fig. 6(a)의 파괴면을 EDX로 분석한 결과, Fig. 6(b)에서는 WC-Co의 모재와 무시할 수 있을 정도의 Ti와 O가 존재

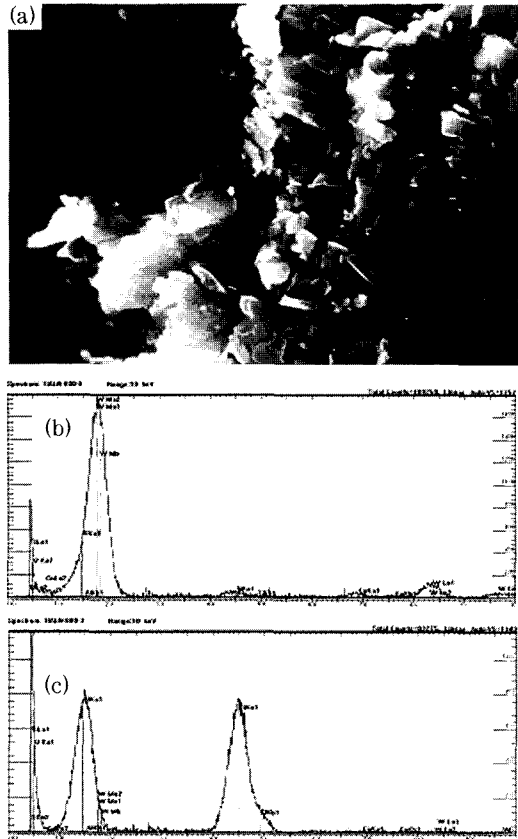


Fig. 6 Morphology and EDS analysis after impact test for TiAlN (a) SEM image of broken area on impact cavity for 8×10^2 impact cycle (b) EDS analysis of cavity in area S from Fig. 6 (a), (c) EDS analysis of cavity in area C from Fig. 6 (a), respectively.

함을 볼 수 있고, 이는 취성파괴에 의해 TiAlN 코팅막이 완전히 파괴되어 모재와 분리되어 거의 남아 있지 않음을 알 수 있다. 한편, Fig. 6(c)에서는 TiAlN 코팅막의 Ti와 Al이 극소량의 W와 O가 동시에 존재하고, 이는 impact ball (WC ball)에서 코팅막으로의 물질이동에 의한 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 AIP 방법으로 WC-Co 모재 위에 증착된 TiN과 TiAlN 코팅막을 ball-on-plate im-

pact tester를 이용하여 dynamic load에 대한 충격 저항성을 비교조사 하였다. 10^2 의 충격사이클을 주었을 때, 두 코팅막의 impact crater부근에 가시화된 crack network가 관찰되지 않았으나, TiN코팅막에 비해 TiAlN 코팅막의 impact crater의 크기가 다소 작음을 볼 수 있었다. 이는 TiN코팅막이 TiAlN 코팅막에 비해 보다 쉽게 소성변형이 일어나는 반면에, 상대적으로 TiAlN 코팅막은 탄성거동에 의한 강한 반발에 의한 것으로 여겨진다. 한편, 4×10^2 의 충격사이클을 준 경우 TiN코팅막의 impact crater의 중앙부분에서부터 부분적인 파괴가 관찰되었고, TiAlN 코팅막의 경우는 8×10^2 의 충격사이클을 준 경우 코팅막의 impact crater의 중앙에서부터 부분적인 파괴가 일어난 반면에, 10^3 의 충격사이클 이상에서는 TiN과 TiAlN 코팅막 모두 외면지역으로의 파괴가 완료되었다.

후 기

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

참고문헌

1. J. E. Sundgren and H.T.G. Hentzell : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 2259
2. T. Cselle and A. Barimani : Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712
3. S. Boelens and H. Veltrop, Surf. Coat. Technol., 33 (1987) 63.
4. W. D. Munz : J. Vac. Sci. Technol., A4 (6) (1986) 2717
5. N. J. M. Carvalho, A. J. Huis in 't Veld and J. Th. De Hosson : Surf. Coat. Technol., 105 (1998) 109
6. S. Ma, K. Xu and J. He : Surf. Coat. Technol., 142-144 (2001) 1023

7. G. H. Kang, H. Uchida and E. S. Koh : Surf. Coat. Technol., 86/87 (1996) 421
8. H. Ljungcrantz, L. Hultman and J. E. Sundgren : Surf. Coat. Technol., 63 (1994) 123
9. Anthony J. Perry, James R. Treglio, Albert F. Tian : Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 815
10. M. Sakaki and T. Sakakibara : IEEE Trans. Plasma Sci., 22 (1994) 1049
11. A. N. Panckow, J. Steffenhagen, B. Wegner, L. Dubner and F. Lierath : Surf. Coat. Technol., 138 (2001) 71
12. M. I. Jones, I. R. McColl and D. M. Grant : Surf. Coat. Technol., 132 (2000) 143
13. M. Pinkas, J. Pelleg and M. P. Dariel : Thin Solid Films, 355-356 (1999) 380
14. U. C. Oh and J. H. Je : J. Appl. Phys., 3 (1) (1993) 16
15. W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg. c. Friedrich, E. Broszeit and Evaluation Tests : Thin Solid Films, 270 (1995) 431-438

received day : 2002. 9.14

accepted day : 2002.11. 8