



TiB₂ 코팅의 접착력 향상을 위한 AISI H13 steel의 질화처리

박보환*, 정동하, 김 훈, 이정중

서울대학교 재료공학부

Adhesion Improvements of TiB₂ Coatings on Nitrided AISI H13 Steel

Bohwan Park*, Dong-Ha Jung, Hoon Kim, Jung-Joong Lee

School of Mater. Sci. Eng., Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received 15 March 2005 ; accepted 8 April 2005)

Abstract

This study investigated the effect of nitriding on the hardness and adhesion properties of TiB₂ coatings. Inductively coupled plasma (ICP) was used for both nitriding and deposition. By applying ICP, H13 steel was nitrided at a high rate of 50 μm/hr. After nitriding, a Fe₄N compound layer or a diffusion layer was formed according to the hydrogen/nitrogen ratio. Both layers could improve the load-bearing capacity of the substrate by increasing the substrate hardness. The adhesion of the TiB₂ coatings increased to ~30 N after nitriding, but the hardness of the coating was lowered to 20-30 GPa. However, the adhesion of the TiB₂ coatings with a high hardness (>60 GPa) could not be improved substantially by nitriding due to the large difference in hardness between the coating and the substrate. The grain size of the TiB₂ coating was larger on the nitrided substrates, resulting in a decrease in the hardness of the coating.

Keywords : TiB₂, Inductively coupled plasma (ICP), Plasma nitriding

1. 서 론

TiB₂ 코팅은 높은 전기 전도성, 열전도성, 화학적 안정성, 3000 Hv 이상의 높은 경도 그리고 뛰어난 내마모 특성으로 인해 반도체 공정상의 확산 방지막¹⁾이나 공구강의 보호 코팅으로 많은 연구가 진행되어왔다. 특히 TiB₂ 코팅은 구조적인 특징으로 인한 알루미늄의 낮은 확산률로 인해 알루미늄 다이캐스팅용 철강 재료의 보호코팅으로 주목을 받고 있다²⁾. 그러나 TiB₂ 코팅은 재료 자체의 취성과 높은 잔류응력으로 인해 기판과의 접착력이 낮아서 상업적인 응용이 어려운 것으로 알려져 있다³⁾. 이러한 결점을 극복하기 위해서 코팅 전에 기판의 플라즈마 질화처리를 수행해주는 duplex process가 제안되어 성공적으로 적용되고 있으나 현재까지 질화 처리에 의해 생성되는 화합물 및 확산 층이 접착력

에 끼치는 정확한 영향은 불분명하다. Klimek 등은 화합물 및 확산 층 모두 접착력을 크게 향상시켰다고 보고한 반면⁴⁾, Podgornik 등은 화합물 층은 오히려 접착력을 감소시킨다고 보고하고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 H13 강을 플라즈마 질화 처리하여 기판에 생성되는 화합물 및 확산 층이 접착력에 미치는 영향을 조사하였다. 질화처리 및 증착에는 유도결합플라즈마를 도입하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 장비의 개략적인 모식도는 이전 연구논문에서 발표된 것과 동일하다⁶⁾. 유도결합 플라즈마를 발생하기 위해 지름 100 mm의 구리 코일이 기판과 타겟 사이에 위치하며 13.56 MHz의 r.f. 발생장치를 코일에 직접 연결해 주었다. 질화처리를 위해서 고순도 질소와 수소를 사용하였으며 증착을 위해서 지름 50 mm의 TiB₂ 타겟과 아르곤

*Corresponding author. E-mail : pph97@snu.ac.kr

Table 1. Main process parameters for plasma nitriding and coating deposition

	Plasma nitriding	Coating deposition
d.c. power	•	400 W
r.f. power	400 W	100, 400 W
Gas	$H_2/(N_2+H_2)=0.2\sim0.8$	Ar 100%
Temperature	560°C	200°C
Pressure	80 mTorr	60 mTorr
Time	3 h	1 h
Substrate d.c. bias	-200 V	-30 V

을 사용하였다. 기판은 AISI H13을 이용하였으며 공정 전에 0.3 μm 알루미나 파우더를 이용하여 미세연마를 해준 후 에탄올과 아세톤으로 초음파 세척을 해 주었다. 1×10^{-5} Torr 이상의 고진공을 유지한 후에 실험을 시작하였다. 나머지 공정 변수들은 표 1에 나타내었다. 접착력에 영향을 주는 화합물 층과 질소화산 층의 생성을 위해 질화처리 시에 사용되는 질소와 수소의 비를 조절해 주었으며, TiB₂ 코팅의 경도는 r.f. 파워를 조절하여 얻었다. 특성 분석을 위해 XRD와 SEM 분석을 하였으며 접착력 측정에는 CSEM 사의 scratch tester, 경도 측정에는 Fischerscope 사의 H100c micro hardness tester를 사용하였다. 특히 경도 측정 시에는 막의 정확한 값을 측정하기 위해 코팅 두께의 10% 범위 내에서 측정하였다.

3. 실험결과

H13강의 질화처리 이후 조직의 광학현미경 및 주사전자현미경 사진을 그림 1에 나타내었다. 질화층의 두께는 질소와 수소유량의 비와 관계없이 3시간 질화후 150 μm 로 관찰되었다. 시간당 50 μm 의 질화 속도는 일반적으로 알려져 있는 값들과 비교하여 상당히 높이 측정되었다. 그림 2는 질화층의 XRD 분석결과이다. 질화처리 시 수소의 농도가 20~60%일 때 Fe₄N 화합물 층이 주로 생성되었으며 작게 Fe_{2,3}N 화합물도 관찰되었다. 수소의 농도가 80%일 때는 Fe₄N과 Fe_{2,3}N 화합물은 관찰되지 않고 질소 화산 층만 생성되었다. 질화처리 이후 H13 강 의 경도는 4 GPa에서 10 GPa로 증가하였으며 화합물층과 화산층 사이에 경도차이는 크게 나타나지 않았다.

TiB₂ 코팅의 경도는 일반적으로 바이어스 전압에 의해 20에 70 GPa 사이로 조절이 가능한 것으로 알려져 있으나^{7,8)} 본 연구에서는 유도결합 플라즈마의 세기를 조절함으로써 경도 값의 변화를 주었다⁹⁾. 구

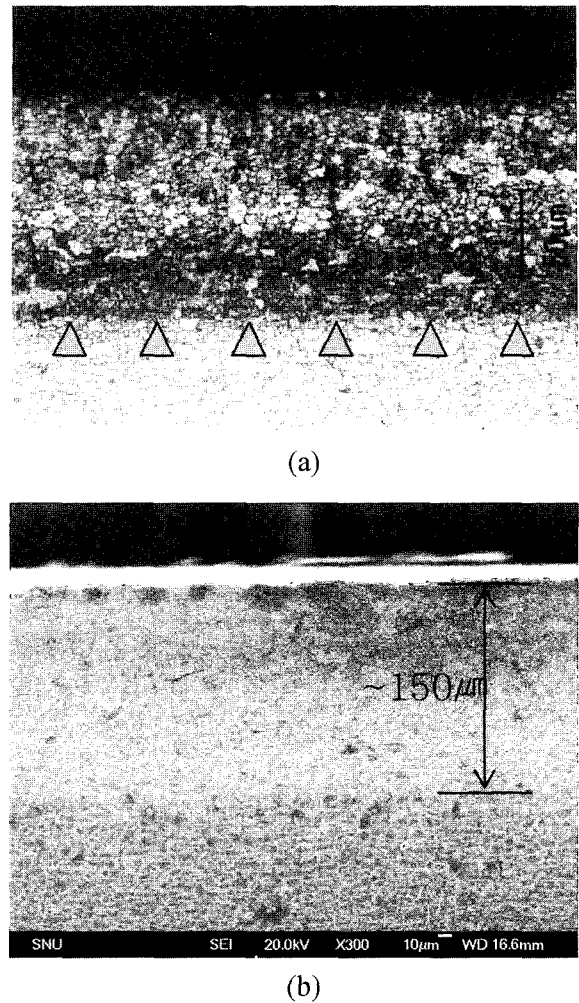


Fig. 1. Cross-sectional morphology of the nitrided H13 steel, N₂:H₂=2:8: (a) Optical image, (b) SEM image.

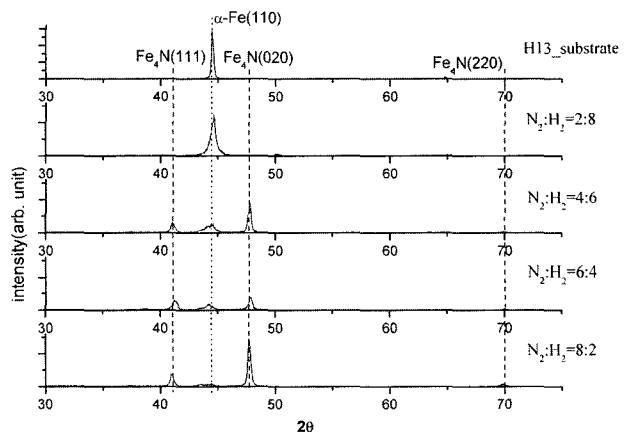


Fig. 2. XRD patterns of the H13 steels nitrided at different N₂/H₂ ratios.

리코일에 400 W의 r.f. 파워를 인가하였을 때 H13 강에 증착된 막은 75 GPa의 경도를 나타내었으나 질화처리를 한 경우에는 같은 공정 조건임에도 60 GPa로 경도가 감소하였다. 접착력의 경우 질화

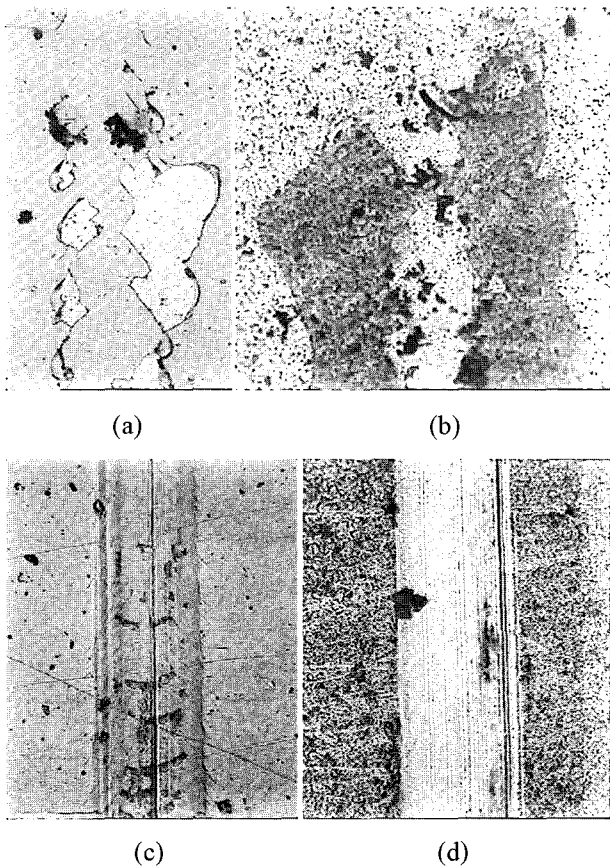


Fig. 3. Optical images (X20) of the scratch channels of the TiB_2 coatings: (a) ICP 400 W, H13 without nitriding, (b) ICP 400 W, nitrided H13, (c) ICP 100 W, H13 without nitriding, (d) ICP 100 W, nitrided H13, the scratch direction is from the top to the bottom of the images.

처리를 하지 않은 TiB_2 코팅은 10 N, 질화처리를 한 경우 17 N의 임계하중 값을 측정할 수 있었다. 수소유량에 따른 접착력의 변화는 관찰되지 않았다. 질화처리 유무에 따른 TiB_2 코팅의 스크래치 채널 양상을 그림 3(a)와 3(b)에 나타내었다. 10 N에서 17 N으로 접착력이 증가하였지만 상업적 용도의 사용이 힘들 정도의 막의 박리가 관찰되었다.

100 W의 파워를 인가하여 질화처리를 하지 않은 H13강 위에 막을 증착한 경우 막의 경도는 40 GPa로 감소하였다. 질화처리를 수행한 경우 막은 같은 증착 조건임에도 불구하고 그림 4(a)에 정리된 바와 같이 20~30 GPa 정도로 경도가 더욱 감소하였다. 임계하중 값은 질화처리를 하지 않은 경우 17 N, 질화처리를 한 경우 30 N 이상 측정되었다(그림 4(b)). 막의 경도를 낮춘 경우에도 접착력과 질화처리 시의 질소/수소 유량의 비외는 큰 상관관계를 찾을 수 없었다. 그림 3(c)에는 질화처리를 하지 않고 증착한 막의 스크래치 채널을 보여주고 있다. 스크래치 방향으로 conformal crack이 발생한 것으로 관

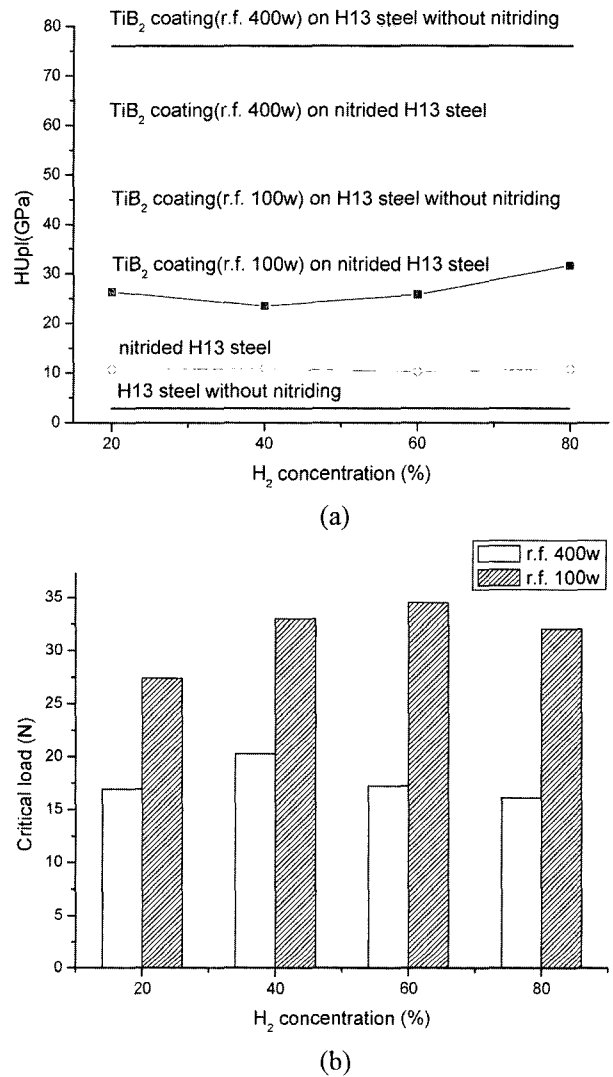
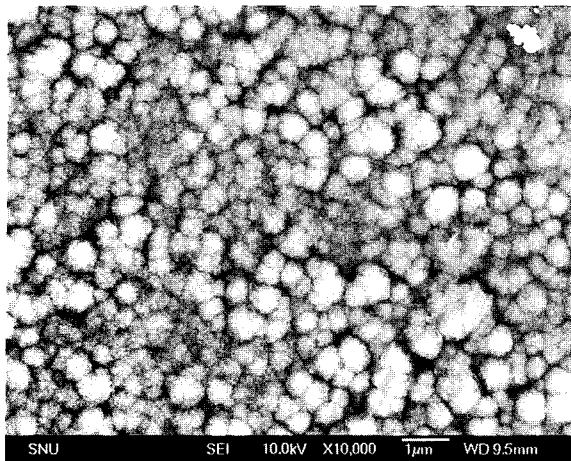


Fig. 4. The changes in (a) the hardness and (b) the critical load as a function of the hydrogen concentration.

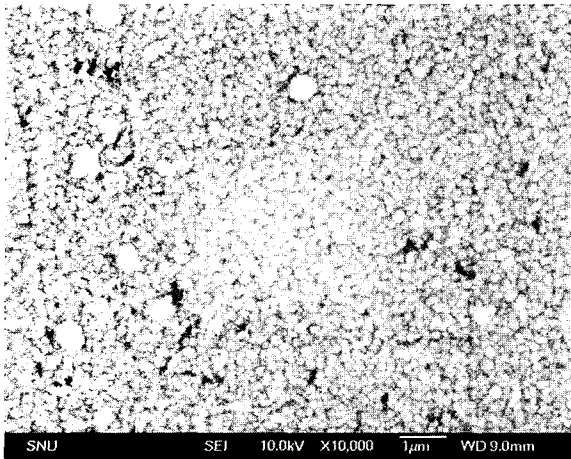
찰되나 막의 심각한 박리는 관찰되지 않고 있다¹⁰⁾. 그림 3(d)에서 질화 처리를 수행한 시편의 스크래치 채널을 살펴보면 임계하중 값까지 막의 심각한 박리나 균열등이 관찰되지 않았으며 임계하중을 지나가도 채널 주변의 심각한 박리는 관찰되지 않았다.

TiB_2 코팅의 접착력 증가는 질화 처리된 표면의 하중지지력(load-bearing capacity)에 의한 것으로 볼 수 있다. 즉, 증가된 질화층의 경도가 막과 기관의 경도차이를 줄여준 것이다. 이러한 결과는 이전에 보고된 결과들과도 일치한다^{11,12)}. 그러나 60 GPa이상의 초고경도 TiB_2 막은 기관을 질화처리하여 10 GPa 정도로 증가시켜도 여전히 경도의 차이가 크게 존재하므로 막의 접착력을 크게 향상시킬 수 없었다.

그림 5에서는 ICP 100 W를 인가하여 증착한 막의 기관 질화유무에 따른 표면 형상 변화를 보여주



(a)



(b)

Fig. 5. Surface morphologies of the TiB_2 coatings on the substrates (a) with, (b) without nitriding.

고 있다. 질화처리 시편 위에 증착된 막의 결정립 크기는 질화처리를 하지 않은 시편보다 크게 관찰되었다. 질화처리 이후에 막의 경도가 감소하는 것은 이러한 결정립 크기의 증가에 의한 것으로 생각된다.

4. 결 론

유도결합 플라즈마를 사용하여 H13 강을 시간당

50 μm 의 깊이로 질화처리를 할 수 있었으며 질소/수소의 유량의 비에 따라 Fe_4N 화합물 층과 질소 확산 층을 생성시킬 수 있었다. 이렇게 생성된 두 질화 층은 모두 10 GPa 정도의 경도를 지니며 결과적으로 기판의 하중지지력(load-bearing capacity)을 증가시켜 주었다. 따라서 20~30 GPa 정도의 경도를 지니는 TiB_2 막에서 30 N 이상의 임계하중 값을 얻을 수 있었다. 그러나 60 GPa 이상의 초고경도 막에서는 질화처리를 수행하여도 기판과 막의 큰 경도 차이를 줄일 수 없기 때문에 접착력을 크게 향상시킬 수는 없었다. 주사전자현미경 상으로 보이는 결정립의 증가는 경도 감소의 원인인 것으로 생각된다.

참고문헌

1. G. Sade, J. Pelleg, Appl. Surf. Sci., 91 (1995) 263.
2. J. D. Rigney, J. J. Lewandowski, J. Mater. Sci., 28 (1993) 3911.
3. J. Chen, J. A. Barnard, Mater. Sci. Eng., A191 (1995) 233.
4. K. S. Klimek, H. Ahn, I. Seebach, M. Wang, K.-T. Rie, Surf. Coat. Technol., 174-175 (2003) 677.
5. B. Podgornik, S. Hogmark, O. Sandberg, V. Leskovsek, Wear, 254 (2003) 1113.
6. J. W. Lim, H. S. Park, T. H. Park, J. J. Lee, J. H. Joo, J. Vac. Sci. Technol., A18 (2000) 524.
7. E. Kelesoglu, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol., 98 (1998) 1483.
8. M. Berger, M. Larsson, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol., 124 (2000) 253.
9. J. W. Lim, H. S. Park, T. H. Park, J. J. Lee, J. H. Joo, J. Vac. Sci. Technol., A18 (2000) 524.
10. S. J. Bull, Surf. Coat. Technol., 50 (1991) 25.
11. J. C. A. Batista, M. C. Joseph, C. Godoy, A. Matthews, Wear, 249 (2002) 971.
12. Takayasu Sato, Kenichi Sugai, Shizuyo Ueda, Kouji Matsunami, Manabu Yasuoka, Surf. Coat. Technol., 169-170 (2003) 45.