한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 39, No. 5, 2006.
<연구논문>

Al합금에서 질소이온주입에 의한 질화물 형성과 기계적 특성 향상

정재필[a*], 이재상[b], 김계령[b], 최병호[b]

[a]UST 가속기 및 빔 나노공학과, [b]한국원자력연구소 양성자기반공학 기술개발사업단

The Formation of Nitride and Enhancement of Mechanical Properties of Al Alloy by Nitrogen Implantation

Jae-Pil Jeong[a*], Jae-Sang Lee[b], Kye-Ryung Kim[b], Byung-Ho Choi[b]

[a]University of Science and Technology, Accelerator and Beam Nano Engineering
[b]Proton Engineering Frontier Project, Korea Atomic Energy Research Institute, Dae-jeon 305-353, Korea

(Received September 6 2006 ; accepted October 11 2006)

Abstract

The aluminum nitride(AlN) layer on Al7075 substrate has been formed through nitrogen ion implantation process. The implantation process was performed under the conditions : 100 keV energy, total ion dose up to 2×10^{18} ions/cm^2. XRD analysis showed that aluminum nitride layers were formed by nitrogen implantation. The formation of Aluminum nitride enhanced surface hardness up to 265HK(0.02 N) from 150HK(0.02 N) for the unimplanted specimen. Micro-Knoop hardness test showed that wear resistance was improved about 2 times for nitrogen implanted specimens above 5×10^{17} ions/cm^2. The friction coefficient was measured by Ball-on-disc type wear tester and was decreased to 1/3 with increasing total nitrogen ion dose up to 1×10^{18} ions/cm^2. The enhancement of mechanical properties was observed to be closely associated with AlN formation. AES analysis showed that the maximum concentration of nitrogen increased as ion dose increased until 5×10^{17} ions/cm^2.

Keywords: Al7075, Ion implantation, AlN, Friction, Hardness, Surface modification

1. 서 론

Al합금은 경량 고강도 특성을 가진 대표적인 금속으로 항공, 우주, 전자부품, 특히 자동차의 연비 향상 및 효율증대를 위한 재료로서 각광받고 있으며 경도향상을 위한 많은 연구가 진행되어 왔다[1-4]. Al-화합물중 특히 AlN은 화학적으로 대단히 안정하며 열전도도가 우수하고 높은 열 안정성을 갖는다. 또 비교적 높은 hardness(~HV 1400)와 높은 용융점(2490°C) 그리고 좋은 열전도성(320 W mK)을 갖고 있다.

AlN을 Al합금 표면에 형성시키는 대표적 공정으로는 양극산화(Anodic oxidation), Sputtering, Ion plating, 플라즈마 질화(Plasma nitriding), Chemical Vapour Deposition 등이 있다[5-7].

상기 방법들을 보면 각 공정별로 몇 가지 단점들을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 예를 들면 양극산화법의 경우 빈번히 생성되는 산화층(Al_2O_3)은 Al과 N의 결합을 방해하는 요인이 된다. 또한 Plasma Nitriding은 400~500°C에서 수 시간 처리하여 Hexagonal AlN을 형성할 수 있지만 Al과 AlN의 큰 열팽창계수 차이에 의해 수um 크기의 크랙이 생길 수 있다[8]. 또한 Ion plating의 경우 계면산화층 형성으로 인해 밀착력이 문제시 되고 있다.

이에 반해 이온주입 기술은 고 에너지로 가속된 이온을 모재내부로 투입시키므로 깊이 및 표면상 조직을 형성할 수 있고 표면산화층의 영향을 받지 않고 투과하여 내부에 AlN을 형성할 수 있는 장점

*Corresponding author. E-mail : jeongjp@kaeri.re.kr

을 갖고 있다. 또한 저온공정이 가능하여 치수변화가 거의 없고 위하는 깊이의 불성을 변화시킬 수 있다. 이런 장점을 살려 본 연구에서는 항공 및 자동차부품으로 사용되고 있는 Al 7075합금을 소재로 하여 이온주입법을 이용, 표면에서의 질화물 형성거동을 관찰하였으며 미세구조변화 및 강화특성을 분석하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 Al7075합금은 대표적인 Al-Zn-Mg 합금으로 그 화학조성은 표 1에 나타내었다.

Al 시편을 직경 50 mm, 두께 5 mm의 디스크 형태로 제작하여 T6 열처리 공정을 실시하고 표면 조도 0.1 um 이하가 되게 연마한 후 알코올용액으로 초음파 세척하였다. 건조시킨 시편에 작업 진공도 2.4×10^{-5} torr에서, 10 keV Ar^+ 빔을 Pre-bombarding 하여 시편표면의 산화층을 제거한 후 조사량을 변수로 하여 질소이온주입공정을 실시하였고 공정조건은 질소이온에너지 100 keV, 조사량은 각각 1×10^{17}, 5×10^{17}, 1×10^{18}, 2×10^{18} ions/cm^{2}로 하였다. 실험에 사용된 기체이온주입장치의 구조는 그림 1에, 장치 제원사항은 표 2에 각각 나타내었다.

이온주입에 의한 질소농도 분포 및 에너지 전이 분포를 알아보기 위하여 Trim'98을 이용하여 Monte-Carlo simulation을 실행하였다. 또한 이온주입 후 질소 및 산소의 표면농도분포를 알아보기 위해 AES(Auger Electron Spectroscope) 분석을 하였고, AlN의 형성거동 및 결정 방위를 분석하기 위해 XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 실시하였으며, 기계적 특성 분석을 위해서 표면미소경도시험과 내마모성 시험을 수행하였다.

Table 2. Specification of the gas ion implanter

특 성	규 격
최대 이온원 에너지	50 keV
최대 에너지	150 keV
이온 가능한 기체 종류	모든 기체 가능
이온빔 전류(질소기준)	15 mA
빔 균일도	≤10%
기본 진공도	1×10^{-6} torr
실험 진공도	3×10^{-5} torr
Multi-Jig 시스템	Tilting, Rotation, 상·하, 좌·우 이동 원 제어 시스템

3. 결과 및 고찰

3.1 Monte-Carlo simulation(Trim 98)

Al7075합금에 100 keV의 에너지로 이온주입시의

Table 1. Chemical composition of Al7075

Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
w.t.%	0.4	0.5	1.2-2.0	0.3	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	0.2	Bal.

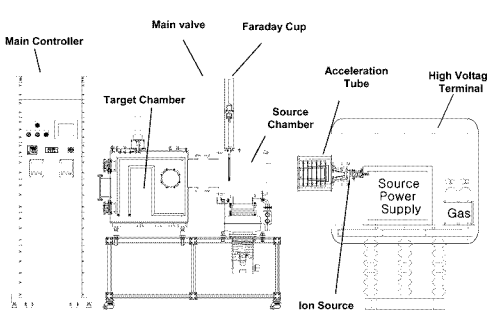

Fig. 1. Layout of ion implanter.

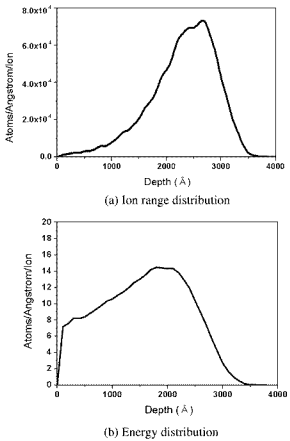

Fig. 2. Simulated depth profiles of N-implanted Al7075 at 100 keV (TRIM'98).

이온의 분포와 에너지 전이분포(eV/ion/Å)를 그림 2에 나타내었다. 깊이에 따른 이온 분포를 보면 약 2800 Å 깊이에서 질소 이온이 가장 많이 분포하며 에너지전이는 약 2000 Å의 깊이에서 최대값을 갖을 수 있다.

3.2 AES(Auger Electron Spectroscope) 분석

그림 3은 이온조사량 변화와 깊이에 대한 질소의 농도분포곡선을 나타낸 것이다. 이온조사량이 증가할수록 이온의 침투깊이도 증가하였다. 앞선 simulation 결과와 다른 이유는 몇 가지 복합적인 요인으로 설명될 수 있다. 결합된 AlN은 그 안정된 결합구조 및 크기에 의해 확산이 어렵지만 Al 내부 고용체로 존재하는 N은 확산이 비교적 쉽게 일어난다. 낮은 dose량(5×10^{18} ions/cm^2)에서 보면 질소 이온빔의 N^+와 N_2^+ 이온의 gaussian 분포는 보강되어 높은 1개의 peak를 형성하지만 dose량이 증가함에 따라 outer diffusion에 의한 보면 쪽으로의 migration 현상[12]과 같이 침입한 질소이온에 대하여는 이온조사량이 증가함에 따라 질소의 침투깊이가 증가하는 경향[13]으로 볼 수 있다. 그리고 전반적인

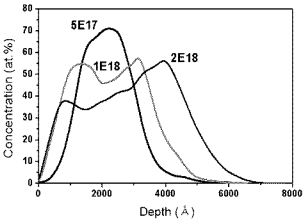

Fig. 3. AES depth profiles for nitrogen ion implanted Al7075 (100 keV).

면에서 보면 gaussian 분포가 점차 rectangular 형태의 분포로 변화하려는 경향도 볼 수 있는데 온도 증가에 따른 질소이온의 확산속도 증가와 AlN침성시 화학 양론적 비율에 제한되는 경향[14]으로 설명될 수 있다.

3.3 XRD(X-Ray Diffraction) 분석

그림 4는 이온에너지 100 keV에서 질소이온주입량에 따른 Al7075의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 질소이온주입 시 생성된 주된 석출물은 f.c.c. 구조의 AlN가 형성되었으며 이온조사량이 증가할수록 AlN의 peak이 증가함을 관찰할 수 있다. AlN의 안정한 평형상은 육 구조가 h.c.p. 구조이지만 본 실험에서는 준 안정상인 f.c.c. 구조를 보여주는데 Al과 N이 결합되어 안정된 AlN을 형성하기 위해 전환하는 중간의 transient 구조를 나타낸다[14]. AlN 석출물에 의한 Al 내식성 증가에 대한 연구결

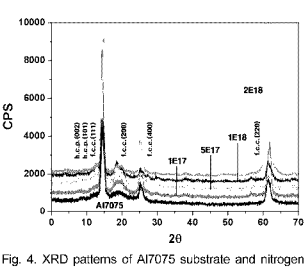

Fig. 4. XRD patterns of Al7075 substrate and nitrogen implanted Al7075 with various ion doses at 100 keV.

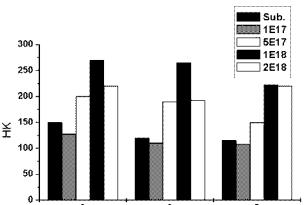

Fig. 5. Micro knoop hardness change for nitrogen implanted Al7075 with various ion doses at 100 keV.

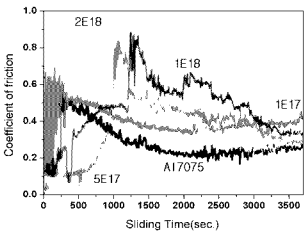

Fig. 6. Variation of dynamic friction coefficient of Al7075 substrate and nitrogen implanted Al7075 against AISI52100 ball with various ion doses (Applied load : 50gf, Sliding speed : 0.2 m/s).

과[9]로 보아 AlN은 기계적 특성에 좋은 영향을 미칠 것으로 판단되며 이는 2상 입자(second phase particles)가 소지 내부에 분산하게 되는 석출강화 효과[10]에 의한 것으로 설명된다.

3.4 표면 미소경도 실험

그림 5는 질소 이온주입한 시편의 이온조사량에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 1×10^{18} ions/cm^{2}까지의 이온조사량에서는 질소이온주입량이 증가함수록 경도가 향상되며, 2×10^{18} ions/cm^{2}에서는 다시금 경도가 감소하였다. 특히 1×10^{18} ions/cm^{2}의 조사량에서 모재(H_k 150)에 비해 1.7배(256 H_k)의 경도향상을 관찰하였다. 그러나 2×10^{18} ions/cm^{2}에서는 높은 이온 조사량에 기인한 시편의 온도상승에 의한 열 플림현상이 경도를 감소시킨 것으로 판단된다.

3.5 내마모시험

그림 6은 Al7075합금을 대기중, 복윤활의 조건하에서 하중 50 gf, 선속도 0.2 m/s로 AISI52100 ball을 상대재로 하여 마모시험을 행하였을 시, 마모실험중의 동마찰계수를 마모시간에 따라 이온조사량을 변수로 측정한 그래프이다. 1×10^{17} ions/cm^{2}으로 조사한 경우 표면에 질화물이 거의 형성되지 않았으므로 마모시험 시 큰 마찰계수 감소를 보이지 않았다. 마모시험시간 1000 sec까지 분석해보면 5×10^{17} ions/cm^2 이상으로 이온을 조사한 경우 표면에 형성된 질화물에 의해 경도가 상승하여 마찰계수의 감소경향을 나타냈으며 1×10^{18} ions/cm^{2}까지는 낮은 마찰계수 값을 갖는 범위가 증가하였다. 하지만 2×10^{18} ions/cm^{2}의 이온조사량에서는, 앞의 AES 및 표면미소경도 시험결과에서 볼 수 있듯이 장시간 이온조사에 대한 시편열화가 있었으며 고온 Al시편에 질소이온조사 시 표면영역에서 약한 결함을 보였다는 보고[11]가 있다. 이것으로 보아 경도하상에 의한 마찰계수증가가 원인이라고 판단된다.

4. 결 론

Al7075 재료에 대한 질소이온주입은 f.c.c. 구조와 h.c.p. 구조의 Al 질화물을 형성하였으며 이온주입량이 증가함에 따라 AlN화합물의 석출량이 증가하였다. 또한 이온조사량이 증가함수록 이온의 침투깊이는 1×10^{18} ions/cm^{2}까지 증가하나가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보였다. 기계적 특성 분석을 통해 경도는 약 2배 향상되었고 마찰계수는 약 3배까지 감소하였다. 내 마모시험 및 마찰계수 측정을 분석한 결과 5×10^{17} ions/cm^2 이상으로 이온 주입한 경우 표면에 형성된 질화물에 의해 경도가 상승하여 마찰계수의 감소를 볼 수 있었고, 이온주입량이 1×10^{18} ions/cm^2 정도까지 좋은 특성을 나타내나가 그 이상에서는 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 본 실험을 통해 Al7075 합금의 AlN 형성 거동과 기계적 특성변화를 관찰할 수 있었고 최적 질소이온빔 조사량은 100 keV 질소이온빔을 이용한 경우 1×10^{18} ions/cm^{2}임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. C. Oliveira, A. Manaia, J. P. Dias, A. Cavaleiro, D. Teer, S. Taylor, Surf. Coat. Technol., 20 (2006) 6583-6587.

2. J. B. Fogagnolo, M. H. Robert, J. M. Torralba, Mater. Sci. Eng. (A), 426 (2006) 85-94.
3. Chetan C. Samant, Anar. D. Rupji, S. V. Gogawale, D. C. Kothari, V. H. Kulkarni, Surf. Coat. Technol., 158-159 (2002) 658-663.
4. E. Benko, J. Morgiel, T. Czeppe, Ceramics International, 23(1) (1997) 89-91.
5. E. I. Meletis, S. Yan, J. Vac. Sci. Technol., A9 (1991) 2279.
6. S. J. Cho, J. S. Choi, J. Korean Vac. Soc., 1 (1992) 298-301.
7. K. G Grigorova, I. Nedkova, G. Beshkovb Ch. Angelovb, H. S. Maciel C, W Matzd, R. Groetzcheld, N. Velchev, J. Optoelec. Advan. Mater., 7 (2005) 381-384.
8. Y.-K. Shim *et al.*, Surf. Coat. Technol., 1-3 (2000) 131.
9. Khey W. Urm *et al.*, Korean Vac. Soc., 2 (1995) 183-188.
10. Barrett, Nix, Tetelman, 재료과학원론, 대영사, 8 (1999) 307.
11. B. Rauschenbach, K. Breuer, G. Leonhardt, Nucl. Inst. Meth., B47 (1990) 396.
12. T. Fusihana, Y. Okabe, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 128 (1989) 415.
13. Shigeo Ohira, Masaya Iwaki, Nucl. Inst. Meth., B19-20 (1987) 162.
14. H. L. Lu *et al.*, Thin Solid Films, 289 (1996) 17-21.