

## 이온주입 제어에 의한 재료특성 개선에 관한 연구

양영준\* · 이치우† · 후지타 카즈히사\*\*

(원고접수일 : 2008년 7월 10일, 원고수정일 : 2008년 10월 15일, 심사완료일 : 2008년 10월 22일)

### A Study on Improvement of Material Characteristics by Control of Ion Implantation

Young-Joon Yang\* · Chi-Woo Lee† · Kazuhisa Fujita\*\*

**Abstract :** In this study, techniques of ion implantation were used in order to improve the characteristics of metal materials such as the oxidation and wear resistant. In particular it is necessary to develop their oxidation and wear resistant that could be used in severe environmental conditions. There are mainly two elementary technologies including ion implantation and/or thin film coating. Ion implantation method was performed for surface modification. As a result, it was found that some ion implantations methods such as Nb, high-temperature Nb ion implantation and Nb+C combined implantation are somewhat effective for improving the oxidation resistance of TiAl alloy. Furthermore, the fluorine PBII treatment is more effective for improving the oxidation resistance of the TiAl alloy with three-dimensional shapes. The implantation of boron ion into thin film of TiN was also effective for improving the properties of materials like high temperature wear resistance. TiCrN film was applied to the actual seal ring for steam turbines, and it was observed that its sliding property showed a successfully good performance.

**Key words :** Ion implantation(이온주입), Oxidation resistant(내산화성), Wear resistant(내마모성), PBII(plasma-based ion implantation), Surface treatment(표면처리), Thin film coating(박막코팅)

### 1. 서 론

최근, 원유가격의 급등과 함께 화석연료의 연소로 인한 CO<sub>2</sub> 가스 발생은 전 세계가 함께 풀어야 할 중요한 문제가 되었다. 이에 대한 대책으로서 에너지 절약과 더불어 신재생 에너지와 같은 새로

운 에너지를 더욱 필요로 하게 되었다<sup>[1],[2]</sup>. 그러나 이와 같은 새로운 에너지원에 관한 연구와 함께 기존의 동력원인 내·외연기관 등에 관한 고효율화 및 고성능화를 위한 연구도 더욱 박차를 가해야 할 것으로 판단된다. 그러나 다른 한편으로는 공업용 재료의 내고온화 (high temperature resistant)

† 교신저자(진주산업대학교 자동차공학과, E-mail : leecw@jinju.ac.kr, Tel : 055)751-3643)

\* 진주산업대학교 자동차공학과

\*\* UBE Scientific Analysis Laboratory, Inc., Tokyo, Japan

에 의한 에너지 이용의 고효율화를 꾀하는 방법 역시 중요한 과제라 할 수 있으며, 이 때문에 초기능 내환경 재료(advanced environmental resistant materials)에 대한 연구 개발이 요구되어지고 있다.

고온 하에서 사용할 수 있는 재료를 개발하는 수법은 여러 가지가 있다. 그 중 하나로써 기존의 재질에 합금원소를 첨가하는 방법은 때때로 주조성을 열화 시키기도 하고 고중량화를 초래하는 문제가 있었다. 이에 반해 이온(ion)을 이용한 수법은 재료의 표면기능 개선이 목적으로써 주입하는 원소와 재료의 조합이 자유롭고, 재료의 용융한도 이상으로 주입할 수 있는 등의 특징이 있다. 이로부터 기존의 개질에서는 얻을 수 없는 재료의 개선효과가 기대되어진다. 현재 대부분의 원소에 대한 이온화가 가능하고 이온을 이용하여 금속 등의 각종 재료의 표면개질에 이용하려는 시도가 있다<sup>[3]-[6]</sup>.

본 연구에서는 극미량의 금속이온주입 제어에 의한 재료의 내열성 개선과 함께 내산화성, 내마모성 등과 같은 가혹한 고온조건 하에서 이용할 수 있는 초기능 내환경 재료의 개발을 목적으로 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

$\gamma$ -TiAl 합금, SUS630 스텐레스강(stainless steel, SS)과 AISI630 SS이 모재(base materials)로써 사용되었다. TiAl합금(Ti-50Al, at.%)은 열처리 없이 열간단조로 만들어지며 시료(specimen)는 15×10×2 mm의 치수를 갖는다. SUS630 SS (0.05C-0.84Mn-0.012S-0.25Si-3.27Cu-4.55Ni-15.67Cr-0.028P-0.26Nb-bal. Fe(mass%))의 치수는 내경 175 mm, 외경 250 mm로 하였다. TiAl 합금에 관한 사이클 산화 시험은 850℃ 공기와 합성 자동차 배기가스(7%CO<sub>2</sub>-11%O<sub>2</sub>-6%H<sub>2</sub>O-Bal.N<sub>2</sub>) 중에서 행하여졌다. 한 사이클의 시험에 대해, 시료는 초기 15분 동안 850℃의 노(furnace)에 놓이지며 그 후 공기 또는 합성 자동차 배기가스 중에 20시간 노출되어지며 시료질량은 각 사이클마다 측정되었다.

이 실험에서 사용되어진 PBII (Plasma Based

Ion Implantation) 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서는 얻어진 표면개질기술을 최종적으로 실용부재에 적용하는 것을 목표로 하였으며, 이를 위해 3차원 형상물에 이온주입이 가능한 플라즈마를 기본으로 하는 PBII 시스템을 이용하였다<sup>[7],[8]</sup>.

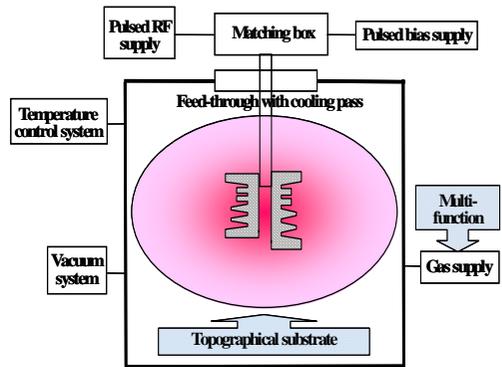


Fig. 1 Set up of PBII device

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 TiAl합금에 대한 내고온산화성 재료

현재 자동차의 CO<sub>2</sub> 배출 규제에 대한 대응 및 에너지 절감을 위해 사용온도의 고온화에 적합한 경량의 자동차 엔진용 과급기 (turbo charger)의 개발이 시급하다. 이와 같은 차세대 자동차용 과급기의 로타 (rotor) 재료로써 가볍고 고온강도에 뛰어난 TiAl 금속간 화합물이 유망시 되고 있다. 그러나 현재 대부분 사용되고 있는 TiAl은 사용가능 상한온도가 700℃ 근방이며, 적용가능범위는 배기가스온도가 낮은 디젤엔진에 제한되어져 있다. 가솔린엔진용 과급기에서는 사용온도가 800℃~850℃이기 때문에 TiAl을 적용하기 위해서는 내고온산화성 (high temperature oxidation resistant)을 개선할 필요가 있다.

Fig. 2는 TiAl합금에 주입한 Nb의 양에 따른 공기 중에서의 반복산화시험 결과를 나타낸다. 종축은 산화에 의한 중량 증가를 나타내며 횡축은 경과시간을 나타낸다. 모든 조건에서 전반적으로 시간의 증가에 따라 내산화성이 저하된다. Figure으

로부터 알 수 있는바와 같이 Nb의 주입에 의한 개선효과는 Nb의 주입량이 증가함에 따라 향상되며,  $1.2 \times 10^{21}$  ions/m<sup>2</sup>이 되면 내산화성이 크게 향상되는 것을 알 수 있다. TiAl 합금으로의 Nb 주입에 의한 내산화성 향상에 관한 본 연구에서의 메커니즘은 다음과 같이 예상되어진다. TiAl은 산화에 의해 Ti와 Al의 산화물을 형성하지만, Ti 산화물이 Al 보다 산소의 확산속도가 빠르기 때문에 산화는 멈추어지지 않는다. 그러나 Nb 원소를 주입하면 전하중화 효과로 Ti 산화물 내의 산소의 빈 공간 농도가 감소하고, Ti 산화물의 결정성이 향상된다. 그 결과 산소의 빠른 확산이 억제되어 Al의 산화가 진행됨으로써 연속적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 형성되어지기에 내산화성이 향상되는 것으로 판단되어진다.

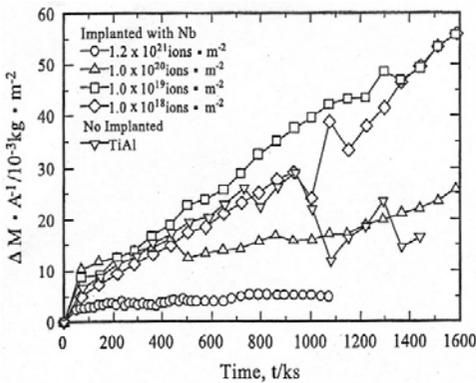


Fig. 2 Cyclic oxidation curves of the TiAl specimens implanted with Nb in air at 850 °C

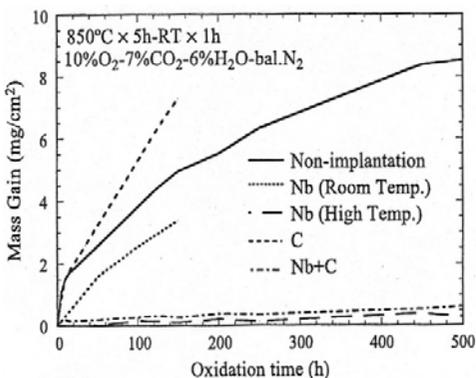


Fig. 3 Cyclic oxidation curves of the Nb, C and Nb+C combined implanted specimens in synthetic exhaust at 850 °C

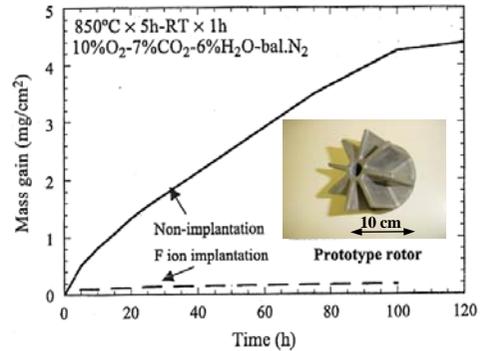


Fig. 4 Cyclic oxidation curve of the TiAl prototype rotor treated with fluorine by PBI in air at 850 °C

과급기의 로타 재료에 응용하기 위해 Nb를 주입한 ( $3.0 \times 10^{21}$  ions/cm<sup>2</sup>) TiAl 합금에 대해 850°C의 배기가스(10%O<sub>2</sub>-7%CO<sub>2</sub>-6%H<sub>2</sub>O-bal.N<sub>2</sub>) 중에서 내산화성 평가를 수행하였다. Fig. 3에 산화시간에 대한 TiAl합금의 질량변화를 나타내었다. 또한 여기서 사용한 TiAl 합금(48mol%Al-1.5mol%Mo-0.5mol%V-0.5mol%Si-bal.Ti)은 기계적강도와 주조성을 증시하여 V, Si 등을 첨가하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 실온에서 Nb를 주입한 시료는 Fig. 2에서 얻어진 것과 같은 개선은 관측되지 않았다. 이것은 내산화성을 열화시키는 방향으로 작용하는 첨가원소 V 등에 의해 Nb 주입의 효과가 상쇄되어졌기 때문인 것으로 예상되어진다. 그러나 Figure 중에 “Nb(High Temp.)” 라고 나타낸 것과 같이 900°C로 가열한 상태에서 주입한 것은 실온에서 Nb를 주입한 것과 비교하여 상당히 개선된 것을 알 수 있다. 이것은 고온에서의 이온주입은 통상의 얇은 영역에 제한된 이온주입의 취약성<sup>[9]</sup> V 첨가에 의한 내산화성의 저하를 막는데 효과적임을 나타내고 있다. 더욱 흥미로운 것은 C의 단독주입에서는 효과가 나타나지 않음에도 불구하고, Nb와 C의 복합주입에 의해서는 두드러진 개선이 이루어지고 있다. 이 이유로 C와 Nb가 함께 존재함으로써 고온 산화 동안 빠른 산소확산에 대한 저항성을 향상시켜 줌으로써 그 결과, Ti보다 Al의 산화가 촉진되어 더욱 조밀한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 형성되어지기 때문인 것으로 예상되어진다. 이들 효과는 Nb+Si의 복합주입에서도 관찰되어지고 있다<sup>[10]</sup>.

자동차로의 실제 적용 가능성을 알아보기 위하여 Fig. 4 내의 사진과 같은 모의형상의 TiAl 로타에 PBI 법을 이용하여 F 주입 실험을 수행하였다. 플라즈마는 Ar-5vol%F<sub>2</sub> 혼합가스를 사용하고 RF 전원에 의해 발생시켰다. 또한 -10kV의 펄스를 가하여 펄스폭 10 $\mu$ s, 반복주파수 1kHz로 하였다. Figure에서 알 수 있는 바와 같이 F 주입에 의해 내산화성은 두드러지게 향상되어지며 PBI 법이 3차원 형상의 부재에 대해 유효하다는 것을 의미한다. 또한 금속 플라즈마원을 이용한 PBI 법에 의해 Nb와 Mo 등의 금속을 이온주입하는 것으로도 상당한 TiAl 내산화성의 향상이 얻어지고 있다<sup>[11]</sup>.

3.2 TiN/SUS630 SS에 대한 내고온마모성 재료

최근, 스텐레스강의 표면 위에 다이내믹 믹싱법(dynamic mixing method, DM)을 이용하여 TiN 막을 코팅한 압축기용 드라이 가스 실(dry gas seal)이 실용화되어 있다. 그러나 이것들을 고온(450 $^{\circ}$ C)의 증기터빈에 적용하기 위해서는 TiN 막의 내고온부식성 및 내마모성을 향상시킬 필요가 있다.

Fig. (a), (b)에 B의 이온주입에 의한 TiN 막의 내마모성 향상에 관한 효과를 나타내었다. 이를 위해 아크 이온 플레이팅(arc ion plating, AIP)을 이용하여 SUS630의 표면에 두께 3  $\mu$ m의 TiN 코팅을 한 후, B 이온이 75 keV로 주입되었다. TiN에 주입된 B의 XPS 깊이 프로필을 이온 주입량에 따라 Fig. (a), (b)로 나타내었다. (a), (b) 두 경우 모두 주입된 B는 약 350 nm의 깊이에 걸쳐 가우스분포를 하고 있다. (a)와 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 약 175 nm의 깊이에서 B 이온의 최대농도는 B 이온 양이 늘어남에 따라 증가함을 알 수 있다. B가 (b)8.0 $\times$ 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>의 경우에 농도는 약 50 at%이지만, 그러나 같은 영역에서 Ti와 N의 농도는 감소되어진다.

이 위치(Fig. 5(b) 경우)에서의 X-ray 회절을 이용한 B1s 스펙트럼선에 관한 커브피팅(curve fitting) 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 점선은 각 성분들의 합이며, 굵은 선은 실험 데이터를 덧붙여

나타낸 것이다. B1s 스펙트럼에 2 성분 피크(187.86 eV 와 190.15 eV)가 관측되어진다. 제 1 피크(187.86 eV)는 TiB<sub>2</sub>에, 제 2 피크(190.15 eV)는 BN 에 상응하는 것을 알 수 있다. 이 결과로써 TiN 으로의 B 이온주입은 이온주입 영역 내에 TiB<sub>2</sub> 와 BN이 형성되어짐을 알 수 있다. 지면상의 관계로 나타내지는 않았지만 추가로 마찰마모시험을 수행하였다. 이를 위해 볼 온 디스크(ball on disk machine)를 이용하고 2 N의 부하를 걸어 직경 5 mm의 알루미늄 볼을 대항재료로서 사용하였다. 그 결과 15,000 사이클 후의 마찰계수는 이온주입량의 증가와 함께 감소하며 이때의 마모에 의한 감소량도 1/10 이하가 되는 것을 알 수 있었다. 이들 결과는 B 이온주입에 의해 형성된 TiN 으로부터 경질의 TiB<sub>2</sub> 와 윤활성을 가지는 육방결정계의 BN의 형성에 기인하고 있다고 판단되어진다.

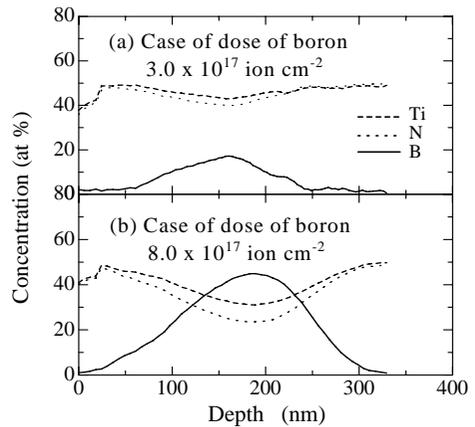


Fig. 5 XPS profiles of TiN films by B implantation

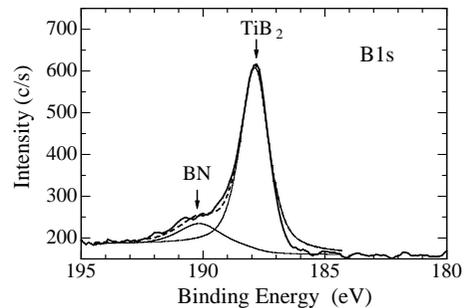
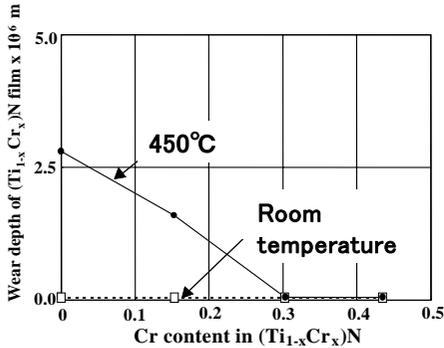


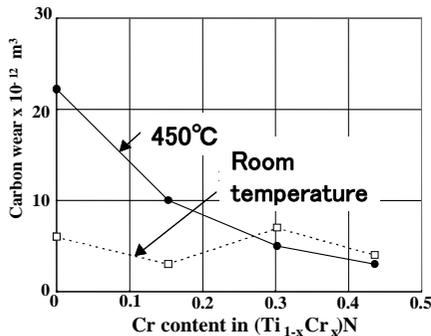
Fig. 6 B1s spectrum from B implanted TiN



Fig.7 Sliding seal coated with TiCrN film



(a) Wear of films



(b) Carbon wear

Fig. 8 Sliding properties of (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)N film on AISI630 SS paired with carbon in disk-on-disk sliding tests performed at room temperature and 450 °C in steam

3.3 AISI630 SS에 대한 내고온마모성 재료

TiN이 코팅되어진 AISI630 SS의 내마모성을 개선시키기 위하여 TiN 막에 제 3원소인 Al 또는 Cr 을 증착시켜 조사하였다. 2.5 × 10<sup>-3</sup> Pa의 작동압력 하에서 N<sub>2</sub> 가스 및 금속증기를 이용한 DM 법에 의해 4 μm 두께의 막을 증착하였다. 그 결과

3500의 상당히 높은 비커스 경도를 갖는 TiN 막이 얻어졌다. 450°C 증기 중에서 TiCrN 또는 TiAlN 막의 내산화성은 TiN 막의 경우보다 더 양호한 결과를 나타내었다<sup>[11]</sup>. 슬라이딩 실(sliding seal) 재질에 실제 적용한 결과 (TiCrN 막을 회전링(rotating ring) 위에 증착) 의 사진을 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 8에 상온과 450°C 증기 중에서 AISI 630 SS에 대한 TiCrN 막의 미끄럼 특성을 나타내었다. Fig. (a)와 (b)를 관찰하면 상온에서 TiN 막의 미끄럼 특성은 양호한 성능을 보여주고 있다. 그러나 450°C 증기 중에서 TiN 막의 경우에 있어서는 TiN 막으로의 최대 2.5 μm 깊이의 마모 자국과 카본의 23 × 10<sup>-12</sup> m<sup>3</sup>의 마모체적이 측정되어 졌다. 반면에 Cr을 함유한 TiN 막은 양호한 미끄럼 마모 특성을 나타내었다. 특히 Cr 양이 0.3을 넘는 TiCrN 막은 마모가 적고 카본 마모도 적으며 뛰어난 마찰 마모 특성이 관측되어졌다. 지면상의 문제로 위의 사항에 관한 구체적인 자료와 설명을 생략하였지만, 결과적으로 TiCrN 막은 증기 터빈에서의 실제의 실 링(seal ring)에 적용되어 질 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

지금까지 주로 반도체분야에서 이용되어져 온 이온주입 기술이 금속재료의 분야에서도 그 활용범위를 점점 넓혀가고 있다. 본 연구에서는 여러 금속 재료에 대해 이온공학적 수법을 적용해 내고온성, 내산화성 및 재질에 따른 내고온마모성을 조사하여 가혹한 환경 하에서 사용가능한 소위 「초기능재료」의 개발 가능성을 조사하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속재료에 따라 이온공학을 이용한 재질 개선수법은 다르다. 즉 TiAl 합금에 대해 Nb, F 주입 및 고온 Nb 주입, Nb와 C의 복합주입에 의해 현저하게 내고온산화성이 향상되었다.
2. SUS630 SS의 표면에 TiN 막을 형성시켜 AIP를 이용하여 B 이온을 주입하였다. 그 결과 B 이온주입에 의해 형성된 TiB<sub>2</sub>와 BN의 형성에 기

인하여 내고온마모성이 향상되었다.

3. TiN이 코팅되어진 AISI630 SS에 DM을 이용하여 제 3원소인 Al 또는 Cr을 증착 시켰다. 그 결과 TiCrN 막은 Ti와 Cr의 적절한 조합에 의해 내고온마모성 재료로 사용되어질 수 있다.

### 참고문헌

- [1] 임종한, 윤준규, “V8형 TCI 디젤기관의 배출가스 저감 및 성능개선에 관한 연구”, 한국마린엔지니어링학회지, 제29권, 제4호, pp.443-452, 2005.
- [2] 오승열, 김래현, 한희준, 문장수, 김희준, “원소 분석을 통한 바이오매스에 도시형 유기성 폐기물을 혼합한 신연료의 고위발열량 예측”, 에너지공학회지, 제16권, 제4호, pp.194-201, 2007.
- [3] S. Taniguchi, T. Kuwayama, Y. C. Zhu, Y. Matsumoto and T. Shibata, “Influence of Silicon Ion Implantation and Post-implantation Annealing on the Oxidation Behavior of TiAl under Thermal Cycle Conditions”, Materials Science and Engineering, Vol.277, pp.229-236, 2000.
- [4] K. Y. Rhee, C. H. Chi and J. H. Yang, “A Study on the Surface Treatment of Prepreg with Ar<sup>+</sup> ion to Increase I Fracture Characteristics of Fiber-Reinforced Composites”, Transaction of the KSME, Vol.24, No.11, pp.2771-2776, 2000.
- [5] V. A. C. Haanappel and M. F. Stroosnijder, “The Effect of Ion Implantation on the Oxidation Behavior of TiAl-based Intermetallic Alloys at 900°C”, Int. J. of Surface and Coatings Technology, Vol.105, pp.147-154, 1998.
- [6] 김정일, 장석기, 김성종, “다양한 화성처리 용액 조건에서 마그네슘-알루미늄 합금위에 형성된 박막의 특성 평가”, 한국마린엔지니어링학회지, 제29권, 제1호, pp.98-106, 2005.
- [7] M. Tuszewski, J. T. Scheuer and R. A. Adler, “A Pulsed Inductively Coupled Plasma Source for Plasma-based Ion Implantation”, Int. J. of Surface and Coatings Technology, Vol.93, pp.203-208, 1997.
- [8] R. J. Adler and S. T. Picraux, “Repetitively Pulsed Metal Ion Beams for Ion Implantation”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interaction with Materials and Atoms, Vol.6, pp.123-128, 1985.
- [9] R. Wei, “Low Energy, High Current Density Ion Implantation for Materials at Elevated Temperature for Tribological Applications”, Int. J. of Surface and Coatings Technology, Vol.83, pp.218-227, 1996.
- [10] X. Y. Li, S. Taniguchi, Y. C. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, Y. Matsunaga and K. Nakagawa, “Oxidation Behavior of TiAl Protected by Si+Nb Combined Ion Implantation”, Intermetallics, Vol.9, pp.443-449, 2001.
- [11] Y. C. Zhu, K. Fujita, N. Iwamoto, H. Nagasaka and T. Kataoka, “Influence of Boron Ion Implantation on the Wear Resistance of TiAlN Coatings”, Int. J. of Surface and Coatings Technology, Vol.158-159, pp.664-668, 2002.

### 저 자 소 개



양영준(梁泳準)

1967년생, 1991년 동아대학교 기계공학과(공학사), 1996년 부산대학교대학원 기계공학과(공학석사), 2002년 오사카대학대학원 기계물리(공학박사), 1996년~1998년 (주)두산중공업, 2002년~2003년 (주)일본국가기온공학연구소 주임연구원, 현재 국립진주산업대학교 자동차공학과 조교수



이치우(李致雨)

1965년생, 1991년 동아대학교 기계공학과(공학사), 2000년 동대학원기계공학과(공학박사), 1993년~1995년 대우자동차(주) 기술연구소 차량시험실 주임연구원, 1995년~2004년 마산대학 자동차공학과 부교수, 현재 국립진주산업대학교 자동차공학과 조교수



후지타카즈히사(藤田和久)

1954년생, 1980년 교토(京都)대학대학원 화학공학전공(공학박사), 1980년~1985년 (주)히타치연구소, 1999년~2004년 (주)일본국가이온공학연구소 연구실장, 현재 UBE과학분석센터 개발실장