

## 음극아크 이온 플레이팅法에 의한 工具鋼上의 TiN 皮膜의 耐磨耗 特性에 관한 研究

金剛範\*, 鄭昌俊, 白英男

\* 신도리코(주) 기술연구소

경희대학교 기계공학과, 재료과학 기술연구소

## A Study on the Wear Resistance Behaviors of TiN Films on Tool Steels by Cathode Arc Ion Plating Method

K. B. Kim,\* C. J. Jung, and Y. N. Paik

\* Technical R&D Sindoricoh Co.

Dept. of Mechanical Eng., & Institute of Materials Science and Technology, Kyung Hee University

### Abstract

Titanium nitride films have been prepared on various substrates (silicon wafer, HSS) by cathode arc ion plating process to measure microhardness, adhesion and wear-resistant behaviors by changing the substrate bias voltages (0~300V), thickness and roughness. Microhardnesses were measured by microvickers hardness tester, the adhesion strengths were evaluated by acoustic signals through the scratch test with incremental applied load. As the substrate bias voltages were increased, the {111} orientation was predominant, the microhardnesses and adhesion strengths of tool steel were observed to be stronger than those of without substrate bias voltage. Adhesion strengths of the substrate bias were 4-7 times higher than those of without the substrate bias, confirmed by SEM with EDX. Wear resistances were used pin-on-disk tribotester and TiN coating reduced the abrasive wear. As the substrate bias was increased, the weight loss and the friction coefficient was decreased.

### 1. 서 론

1963년에 D.M. Mattox에 의해 개발된 이온 플레이팅(Ion Plating) 기술은 플라즈마 등 고밀도 에너지를 이용하여 금속 IV-B족 원소의 질화물을 증발하여 유입가스와 반응을 유발시켜 부품에 물리적으로 증착(Physical Vapour Deposition : PVD)하여 모재의 표면을 개질시키는 방법이다.<sup>1), 2)</sup> 이온

플레이팅 방법에는 DC이온 플레이팅(Matt-ox)법, 이온빔 증착법, 다음극법, ARE(Activated Reactive Evaporation)법, 고주파(Radio Frequency : RF) 이온 플레이팅법, HCD(Hollow Cathode Discharge)법, 음극아크 방전형 이온 플레이팅법(Cathode Arc Ion Plating : CAIP) 등의 방법이 있다<sup>3)</sup>. 특히 음극아크 이온 플레이팅 방법은 다른 건식방법에 비하여 타켓재료에서 cathode erosion

에 의한 증발입자의 양이 많으며, 이온화율이 높고 화합물이 형성될 경우 가스와 반응이 잘 된다. 또한 플라즈마를 구성하는 평균 에너지가 가장 높으며 기판에 입사되는 금속이온의 충돌효과가 크기 때문에 세정효과 및 기판의 가열이 용이하여 치밀한 조직과 우수한 밀착력을 가진다고 보고된 바 있다<sup>4)</sup>. TiN피막은 고용점(2950℃), 고경도(2500-3000Hv), 우수한 내마모성 및 내식성이 있기 때문에 최근에 크게 각광을 받고 있다. TiN은 1-10 $\mu$ m 두께에서 우수한 밀착력과 내마모성을 가지고 있고 화학적 안정성과 물리적 성질이 우수하기 때문에 초경피막의 재료로 널리 사용하고 있다. TiN증착은 산업에 광범위하게 응용되어 수명을 크게 증가시키고 있다. 여러 학자에 의하면 밀착력과 내마모 특성의 개선이 공구의 수명에 가장 큰 영향을 미친다고 하며 이의 개선을 위하여 모재표면의 불순물 제거, 상호 혼합작용(intermixing)을 위한 스퍼터 에칭(sputter etching)과 bias전압을 가하는 방법 및 적합한 중간층을 형성시키는 방법 등이 많이 이용되고 있다<sup>5)</sup>. 따라서 본 연구에서는 음극아크 이온 플레이팅 방법을 사용하여 공구강상에 TiN을 증착하여 공구의 내마모성 및 수명 향상을 위한 표면 개질의 공정으로 최적의 도금 조건을 확립하여 우선성장 방위를 조사하고 경도, 밀착력과 내마모 특성 등을 연구, 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2. 1. 실험장치

본 실험에서 사용된 장비는 음극아크 이온 플레이팅 시스템으로서 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

### 2. 2. 실험방법

시편은 공구강인 HSS(SKH9)로 하였고 시편을 Trichloroethylene, 아세톤 및 증류수 등의 용액에 침전시켜 초음파 세척을 하는 전처리 과정을 행한 후 이온세정(Ar sputtering, sputtering etching)

으로 시편의 cleaning을 실시하였다. TiN피막의 증착조건은 Table 2에 나타내었다.

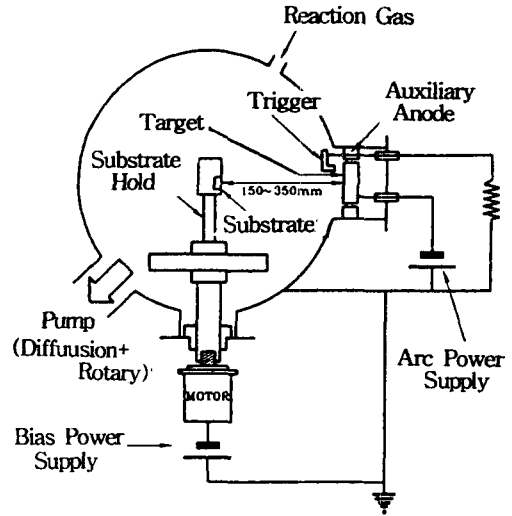


Fig. 1. Schematic diagram of cathode arc ion plating system.

Table 1. Chemical composition of HSS

Chemical composition (Wt%)							
Fe	W	Mo	Cr	V	Si	Mn	C
81	5.5-6.7	4.5-5.6	3.8-4.5	1.2-2.2	0.4	0.4	0.8-0.9

Table 2. Deposition Conditions of TiN Film

Base pressure	1 × 10 <sup>-6</sup> Torr
Deposition pressure	0.5 ~ 1 × 10 <sup>-3</sup> Torr
Arc current	30 A
Bias voltage	0 ~ -300 V
Deposition temperature	500 °C
N <sub>2</sub> : Ar	1 : 1
Distance	200 mm

위와 같은 조건으로 증착한 TiN피막은 다음과 같은 측정 및 분석을 행하였다. 피막층의 성장방향을 알기 위하여 XRD분석을 하였으며, 피막의 미소경도를 측정

하였다. 또한 scratch adhesion tester로 밀착력을 측정하였으며, ball-on-disc의 we-ar tester로 피막의 내마모 실험을 행하였다. Fig. 2는 본 연구의 실험 흐름도이다.

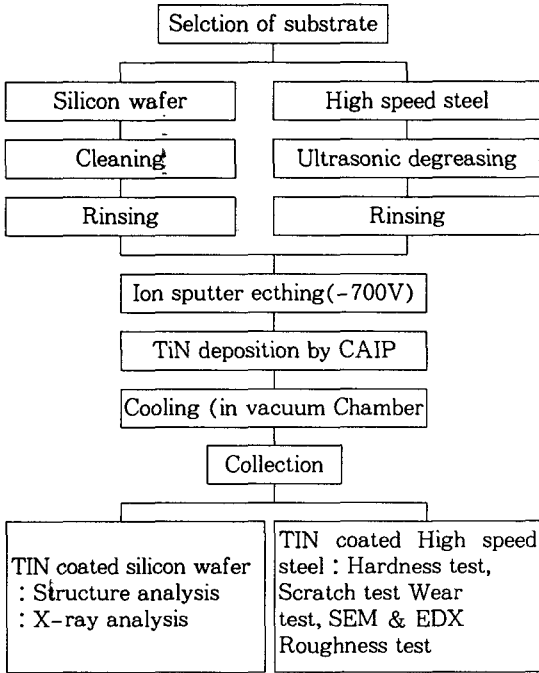


Fig. 2. Flow chart of specimen preparation.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. TiN 피막의 미소경도

증착시 가해지는 bias전압을 달리하였을 경우 미소경도 값을 Fig. 3에 나타내었다. bias전압을 인가했을 경우 시편에 대해 약 700~1000kg/mm<sup>2</sup> 증가하였으며 bias전압을 인가하지 않았을 경우에 비해서는 약 250~500kg/mm<sup>2</sup> 증가하였다. 이는 이온증착에 있어서 bias전압을 높임에 따라 이온의 침투효과에 의해 TiN피막에 존재하는 pores의 생성을 감소시켜 보다 조밀한 피막을 만들었기 때문이라고 생각된다. 또한 시편에 적용되는 하중을 달리하였을 경우 경도값의 변

Micro Vickers Hardness

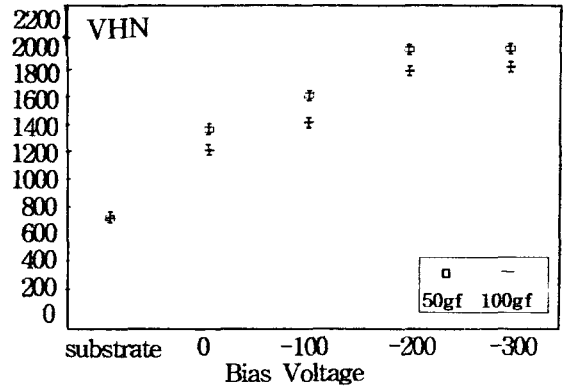


Fig. 3. Microhardness of TiN films deposited at different bias voltages (substrate : SKH9, arc current : 30A, thickness : 2 $\mu$ m, distance : 200mm).

화는 압입하중을 감소시킴에 따라 경도값에 미치는 박막의 영향이 미세해짐을 의미한다. Fig. 4은 증착시간을 변화시킴에 따라 경도값의 상승하는 경향을 보이고 있으며 bias 전압 -200V, 두께 2.2 $\mu$ m에서 약 Hv 1920kg/mm<sup>2</sup>의 경도치를 얻었다. 이는 피막이 얇을 때에는 시편의 영향을 받고 적정 임계 두께가 되어서 시편의 영향을 벗어나 TiN피막의 경도가 미세해짐을 알 수 있고 경도 측정시 압흔자

Micro Vickers Hardness

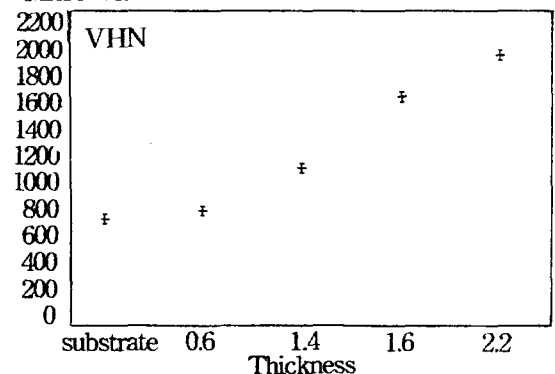


Fig. 4. Microhardness variation of TiN films deposited with different thicknesses (substrate : SKH9, bias voltage : -200V, arc current : 30A, distance : 200mm).

에 의한 소성영역이 시편에 까지 확장되는 영향이 줄어들어 경도값이 높게 나오는 것으로 생각된다.

### 3. 2. TiN 피막의 X-선 회절 분석

TiN 피막의 성장 방위는 보통 기판표면의 온도, 표면에 부딪히는 이온충돌 효과 등에 의하여 지배 되는데 온도는 표면 유동성 및 확산 속도를 증가시키고 재결정을 유발시키며 이온충돌 효과는 핵생성 구역(nucleation stage)을 변화시킴으로써 결정 성장에 영향을 준다<sup>6)</sup>. 기판의 bias전압에 따른 X-선의 분석 결과 bias전압이 높아짐에 따라 조밀면인 {111}면의 회절강도값이 높아짐을 알 수 있고 TiN(200), TiN(220)의 결정방위도 관찰할 수 있다. bias전압이 높아짐에 따라 조밀면인 {111}면의 회절강도값이 증가하는 경향을 나타내는 것은 충전면(most closed-packed surface)이 가장 작은 표면에너지를 가지고 있기에 이온충돌 효과로 피막의 표면에 이웃하는 이온 또는 원자들의 농도가 채스퍼터링 현상에 의해 성장속도가 감소되면서 효과적으로 {111}면의 우선방위(preferred orientation)의 성장을 유도하기 때문이다.

### 3. 3. TiN 피막의 밀착력 평가

TiN피막의 밀착력은 scratch adhesion test로 평가하였다. 피막이 벗겨지는 순간의 인가하중인 임계하중(critical load)을 측정하기 위하여 밀착력 시험시 하중의 변화에 따른 acoustic emission signal (AES)양의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. no-bias전압에서는 밀착력의 약화로 인하여 약 5N의 낮은 인가하중에서 박리가 시작되었으나 bias 전압을 증가시킬수록 밀착력의 상승으로 말미암아 bias전압 -100V에서 약 20N, -200V에서 약 42N, -300V에서는 약 45N으로 급격히 증가하여 매우 높은 인가하중에서 박리가 시작됨을 알 수 있었다. 이것은 bias전압이 증가할수록 이온화되어 가속된 증발입자 혹은 가스분자가 기판에 충돌하여

자신이 갖고 있던 운동 에너지를 열로 교환하고 기판(시편)을 국부적으로 가열하여 박막과 기판사이에 확산 또는 화학반응을 촉진하고 intermixing효

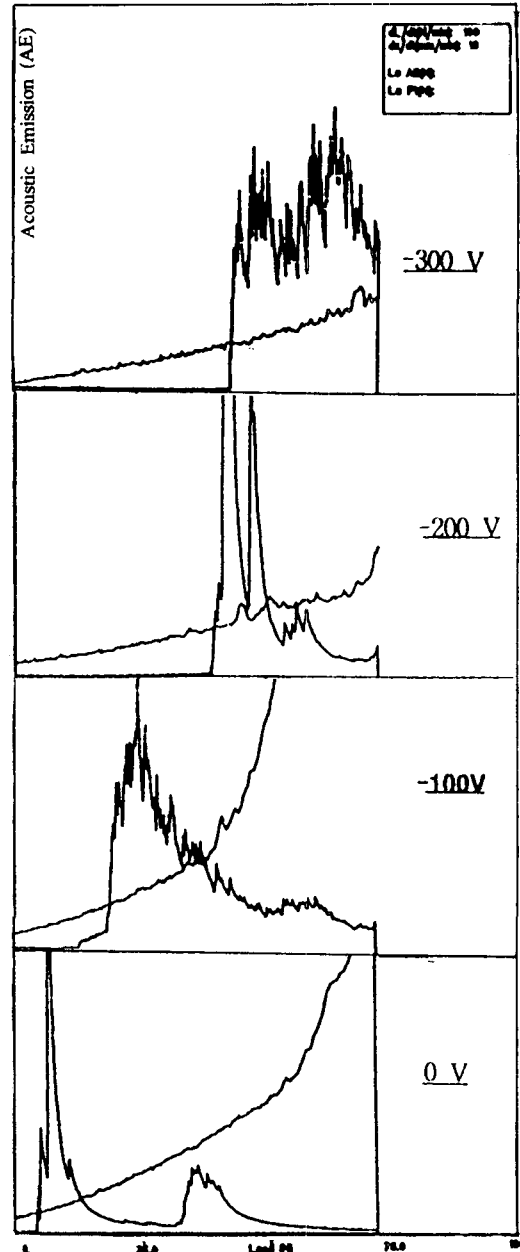


Fig. 5. Acoustic emission-load of TiN films at different bias voltages (substrate : SKH9, arc current : 30A, distance : 200mm, thickness : 2 $\mu$ m).

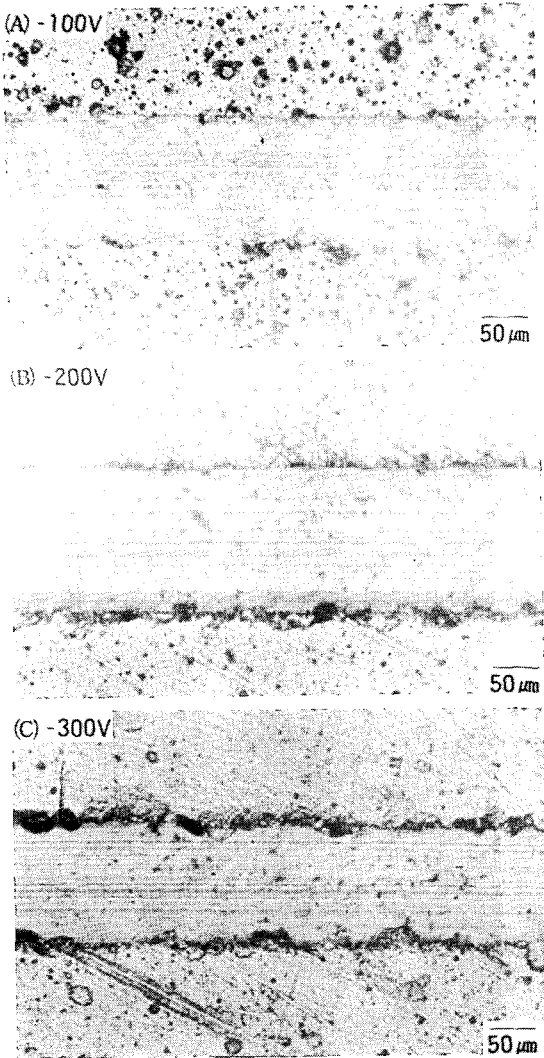


Fig. 6. Photographs of scratch channels of TiN films deposited at differernt bias voltages (substrate : SKH9, arc current : 30A, distance : 200mm, thickness : 2μm).

파로 인해 코팅층의 결합력을 증대시킨 것으로 생각된다. Fig. 6은 bias전압의 증가시 고경도 코팅에서 발생하는 flaking현상이 증가함을 보여주는 사진이다. Fig. 7은 Fig. 6(b) 사진에서 박리가 일어나 박막이 벗겨져 나간 부분의 SEM 사진과 EDX의 정성분석을 나타내었다. 파괴부분을 EDX로 분석한 결과 시편 위에 증착된 TiN피막이 파괴된 후에도 시편에 잔여됨을 알 수 있었다. 이는

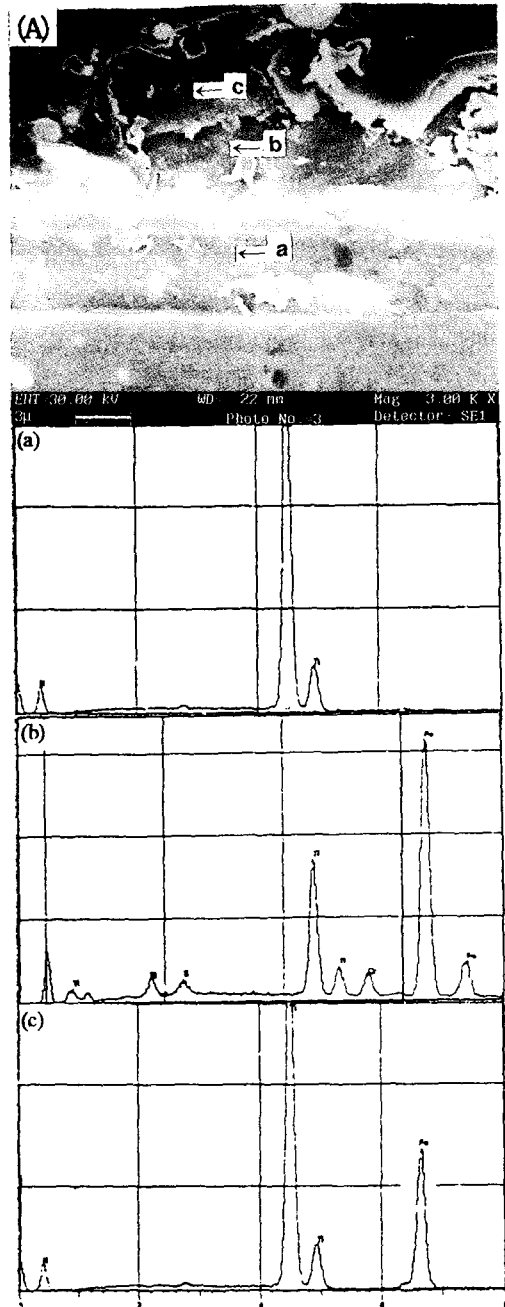


Fig. 7. SEM micrograph(A) and EDX spectrums(a) (b)(c) of scratch adhesion tested channel of TiN films (substrate : SKH9, arc current : 30A, thickness : 2μm, distance : 200mm). (a) unflaked (b) half-flacked (c) flacked.

bias전압의 효과로 인하여 TiN성분이 시편 속까지 침투하여 시편의 성분들과 함께 공존하고 있다는 증거이다. 특히 Ti peak이 높게 나타나는 이유는 TiN증착 전에 실시하는 Ti하지코팅의 영향 때문이라고 생각되며 이 과정 또한 시편의 cleaning효과 못지않게 시편과 TiN코팅재의 밀착력 향상에 아주 중요한 역할을 하게 된다.

즉 피막의 파괴가 adhesive파괴 양상에서 cohesive파괴 양상으로 바뀌게 되는데 이러한 천이과정이 밀착력을 증대시킨 것으로 생각된다. Fig. 8은 시편의 표면 조도에 변화에 따른 밀착력을 측정한 것이다. 조도에 따른 결과를 살펴보면 조도의 향상과 더불어 밀착력도 증가하였다.

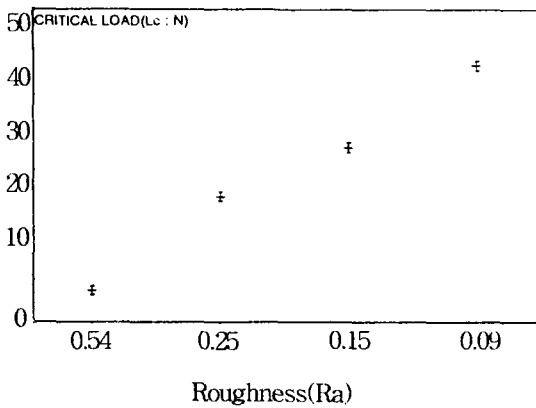


Fig. 8. Variation of critical loads of TiN with different roughness (arc current : 40A, bias voltage : -200V, distance : 200mm, thickness : 2 $\mu$ m).

즉 표면이 거칠어짐에 따라 shadowing효과에 의해서 길이방향으로 성장하는 주정상 조직의 성장으로 shadowed area에 의하여 밀착력이 나빠진다고 생각된다.

또한 이는 시편의 표면조도가 밀착력을 재배한다는 Y. Tardy<sup>7)</sup>의 결과와 같다. Fig. 9는 시편의 표면 조도가 미세해질수록 scratch channel주위의 부착력의 상실로 인한 박리현상이 점차 줄어들었음을 보여주는 사진이다. 평균조도 Ra = 0.09, bias

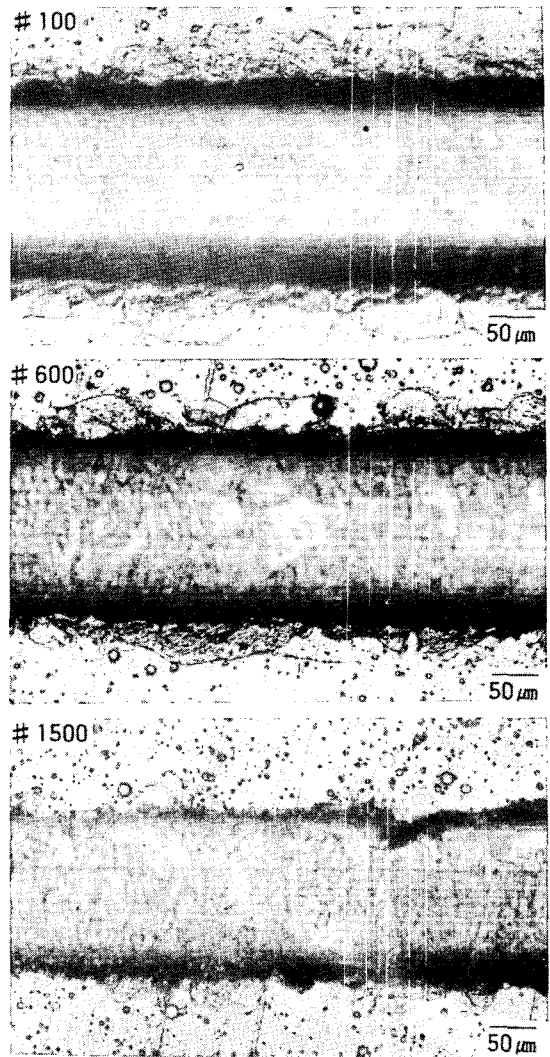


Fig. 9. Photographs of scratch channels of TiN with different roughnesses (arc current : 40A, bias voltage : -200V, deposition time : 60min).

전압 -200V에서 42N의 밀착력이 구할 수 있었으며 그 이상에서는 거의 변화를 보이지 않았다.

Fig. 10은 피막의 두께를 증가시킴에 따라 밀착력이 증가하는 경향을 보여주는 그래프이다. 이는 hard material인 기판에 하중이 작용할때 기판에 전달된 하중에 의해 발생하는 소성변형 때문에 전달응력이 작용하게 된다. 이때 계면에서 동등한 임

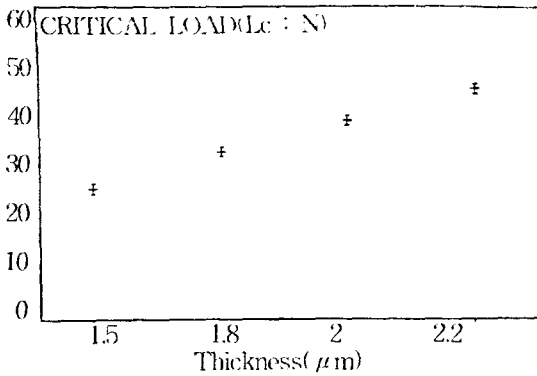


Fig. 10. Variation of critical load of TiN at different thickness (arc current : 30A, distance : 200mm, bias voltage : -200V).

계 전단 응력을 가해야 코팅층이 파괴된다고 가정 할때 코팅층의 두께가 두꺼울수록 더 큰 하중을 가 해야 하므로 코팅층의 두께가 증가할수록 밀착력을 나타내는 임계 하중값은 높게 나타난다.

### 3. 4. TiN 피막의 내마모성 평가

Fig. 11은 마모 시험 후 시편의 surface profile 을 나타낸 것으로 bias전압의 증가시 경도, 밀착력, 표면조도의 상승으로 마모트랙의 폭과 깊이가 줄어드는 경향을 나타내었다. 또한 마모시험 전후의 시편 질량변화를 Fig. 12에 나타내었다. bias전압이 증가할수록 질량의 손실이 줄어들음을 나타내고 있다. 이는 surface profile에서 관찰한 결과와 같은 경향이며 마모트랙의 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 본 실험에서는 시편에 비하여 bias 전압 -300V에서 약 4배의 마모 특성 증가를 보았다. 마모속도를 줄임에 따라 각 조건에 대한 시편의 질량손실 값이 뚜렷하게 나타나지 않았다. bias전압을 0V 인가하였을 경우 시편에 비해 질량손실이 크게 나타난 것은 마모 초기에 밀착성이 약한 TiN 피막에서 떨어진 입자가 상대재에 묻어 국부적으로 용착마모를 일으켜 마모를 가속시킨 것으로 생각된다. Fig. 14는 내마모 실험시 상대재인 세라믹볼의

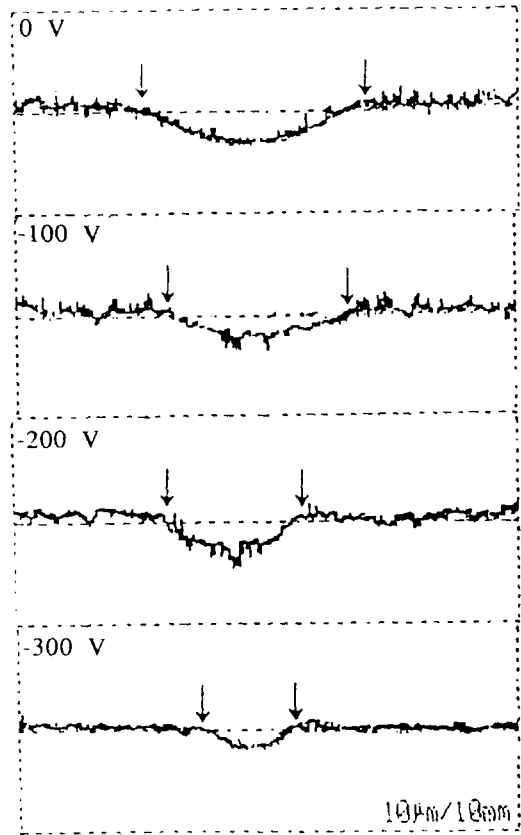


Fig. 11. Comparison roughness profiles after wear test (applied load : 0.8Kg, sliding distance : 2km, Ra : 0.08 sliding velocity : 0.4m/sec).

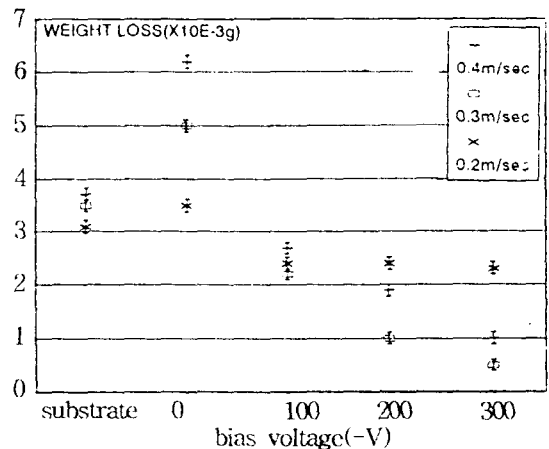


Fig. 12. Variations of weight losses of TiN (arc current : 30A, thickness : 2μm, distance : 200mm, load : 0.8kgf, sliding distance : 2km).

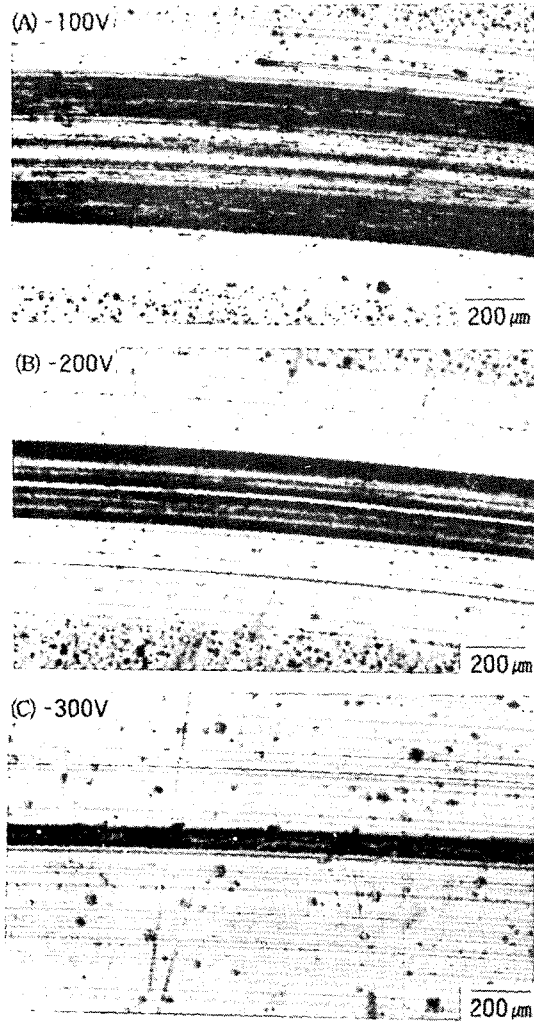


Fig. 13. Photographs of wear tracks of TiN (substrate : SKH9, arc current : 30A, thickness : 2.2μm, distance : 200mm).

scar의 지름을 나타낸 것이다. bias전압의 증가시 내마모성이 우수한 박막의 형성으로 강한 박막에 비해 상대적으로 약한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>볼이 연삭마모가 늘어남을 알 수 있고 Fig. 15에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>볼의 scar를 나타내었다.

Fig. 16은 bias전압이 증가함에 따른 볼과 피막과의 동마찰계수(動摩擦係數)를 나타낸 것이다. bias전압을 증가시키에 따라 경한 TiN피막과 세라믹볼이 서로 낮은 마찰계수로 마모가 작게 일어났

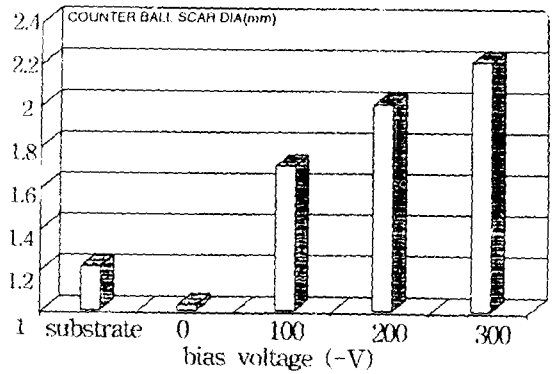


Fig. 14. Variation of scar diameter width of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball (applied load : 0.8Kgf, sliding velocity : 0.4m/sec, sliding distance : 2km, Ra : 0.09).

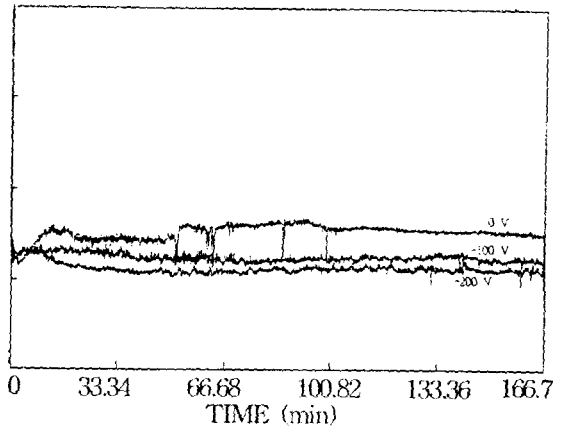


Fig. 15. Photographs of scar dia width of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball at different bias voltages (load : 0.8Kgf, sliding velocity : 0.4m/sec, sliding distance : 2km).

음을 알 수 있고 표면조도가 내마모 특성에 영향을 미침을 알 수 있다.

상기의 여러가지 실험을 통해 TiN증착 시편이 시편에 비해 내마모성이 우수한 것으로 나타나 미소경도값과 밀착력이 우수해질수록 내마모 특성도 우수해짐을 알 수 있었다. 또한 TiN증착시 표면 조도의 향상에 따라 내마모성이 우수해짐을 알 수 있었다.



#### 4. 결 론

1) 경도는 bias 전압과 피막두께에 비례하여 증가하였다.

2) X-선 분석 결과 TiN피막의 우선방위는 bias 전압이 증가할수록 조밀면인 {111} 방위가 우수하게 되고 경도와 밀착력도 향상됨을 알 수 있었다.

3) TiN피막의 밀착력은 시편의 조도가 미세해지고 bias전압이 상승함에 따라 증가하였다.

4) 내마모 특성 또한 시편의 조도가 미세해지고 bias전압이 상승함에 따라 증가하였으며 시편에 비하여 bias전압을 증가시킴에 따라 약 4배의 내마모 특성 향상을 얻었다.

#### 후 기

본 연구는 경희대학교의 재정적 지원에 의하여 수행되었음을 밝히며, 경희대학교에 깊은 감사의 뜻을 표하고자 한다.

#### 참 고 문 헌

1. V. Biel, H. Kneyrandish, and J. S. Colligon : Thin Solide films, 200 (1991) 283
2. Mattox : D. M. "Design consideration for ion plating", Sendia Corp Report No. SC-R-65-997 (1966).
3. Rointan F. Bunishah : Deposition Technologies for Films and Coatings, (1982) 4
4. O. A. Johansen, J.H. Dontje, and R. L. D. Zenner : Thin Solid Films, 72 (1980) 529
5. Ion Plating Device : 日本公開 1984-226176 (Sumimoto Elect. ind. KK)
6. D. S. Rickerby and P.J. Burnett : Surface and Coating Technology, 33 (1987) pp. 191-211
7. K. L. Mittal : "Adhesion mesurment of thin films, and bulk coating"