

PECVD에 의해 생성된 TiBN 박막의 특성

허정 · 유용주*

동우열처리공업(주)

*울산대학교 지역협력 연구센터 기계부품 및 소재특성 평가 연구센터/첨단소재공학부

Properties of TiBN Films produced by PECVD

J. Huh, Y. Z. You*

Dongwoo Heat treating Co.,LTD

*RRC/ReMM, School of Mat. & Met. Eng., University of Ulsan

Abstract During warm and hot forging process of steels or aluminum alloys, dies are subject to early fracture, severe wear by thermo-mechanical stress. Especially, during the die-casting of aluminum alloys, the service life of dies is incredibly lowered. In this study we investigated the characteristics of TiBN films produced by PECVD. TiBN films showed very high hardness, excellent wear resistance, which could enhance the service life of die parts such as forging punch, die casting core pin successfully.

(Received February 28, 2002)

Key words: Warm and hot forging, Die casting, TiBN film, PECVD, Hardness, Wear resistance

1. 서 론

금형의 수명향상을 위한 기술로서 열처리 후 표면을 코팅하는 기술이 크게 확산되고 있는 추세이며, 이러한 표면처리기술로 PVD(Physical Vapor Deposition), CVD(Chemical Vapor Deposition), PECVD(Plasma Enhanced CVD), TD(Toyoda Diffusion) process, 습식 크롬도금 등이 행해지고 있다. 각 표면처리에 의해 생성된 코팅층은 금형의 용도에 따라 내마모성, 고온경도, 화학적 안정성 및 낮은 마찰계수 등 여러 가지 성질들을 만족시켜야 한다[1-3]. 근식 도금법에서 현재까지 많이 적용되어온 경질박막으로 TiN, TiC, TiCN 등이 있으며 이들은 주로 각종 냉간금형에 적용되어 좋은 효과를 보이고 있으나[4-7] 열간 및 온간 금형, 특히 알루미늄 다이캐스팅 금형에서는 그 수명 향상에 한계가 있다.

한편 붕소가 첨가된 TiB₂, TiBN 등의 박막은 높은 경도와 우수한 내열성, 화학적 안정성을 나타내는 것으로 알려져 있으나[8,9] 연구된 결과가 매우 적고 실용화 사례가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 TiBN 박막을

PECVD에 의해 공구강 표면에 생성시켜 금형의 수명향상을 도모하였다. 가스 분율에 따른 경도와 밀착성을 조사하였고, 내마모성을 평가하였다. 또한 온간 및 다이캐스팅 금형에 실제 적용하여 금형수명을 비교하였다.

2. 실험 및 분석 방법

2.1. 시편 준비

본 시험에 사용된 시편의 소재는 대표적인 열간 금형용 공구강인 STD61(H13)로 화학조성은 Table 1과 같다. 생성된 층의 특성을 조사하기 위한 시편을 17mm×20mm×10mm 크기의 각재로 제작하였으며 마모시험용 시편은 Ø26×7mm로 가공하였다. 코팅 전 열처리하는 진공로에서 실시하였다. 1030°C로 가열하여 60분간 유지 후 N₂가스 2bar로 가압, Quenching하였고 Tempering은 560°C에서 3시간 동안, 2회 실시하였다. 열처리한 시편은 연마지(sand paper #200, #800, #1000)와 0.3 μm의 알루미나 파우더를 사용하여 경면 연마하였다. 시편의 세척은 트리클로에틸렌으로 1차 세

Table 1. Chemical Composition of STD 61(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni
SKD61	0.32~0.42	0.80~1.20	0.50max.	0.03max	0.03max	4.50~8.50	1.0~1.50	0.80~1.20	1.30~2.0

Fig. 1. Schematic diagram of PECVD system

정 후 아세톤으로 최종 세정하여 건조 시킨 후 chamber에 장입하였다.

2.2. 실험장치

실험에 사용된 플라즈마 화학증착 장치는 Model No. PC 60/90(Austria RÜBIG)로서 크게 진공챔버 (vacuum chamber), power supply, 가스 공급장치의 세 부분으로 구성되어 있으며 그 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. power supply는 M.PP(Micro pulse plasma) power 120KW를 사용하여 챔버와 시편지지대에 전압을 인가하였고, pulse는 square wave 형태를 취하였다. M.FC(Mass Flow Controller)로 각종 가스의 유량을 제어하였고, 반응 후 발생하는 Cl기는 수소와 결합시켜

HCl을 형성시킨 후 플라즈마 필터에서 1차 걸러주고 다시 NaOH가 포함된 증화조에서 증화시킨 후 배출시켰다. 그리고 붕소의 공급원인 BCl_3 용기 내부에 냉각수를 흘려서 용기 내부와 외부의 온도차를 발생시켜 BCl_3 를 증발시켰고 챔버 내부로의 운반은 hydrogen gas를 이용하였다. 시편의 가열은 히터에 의한 가열과 plasma에 의한 가열을 동시에 하는 방식을 취하였다.

2.3. 실험 방법

TiN 단층 및 TiN/TiBN, TiN/TiBN/TiB₂ 복층의 3가지 형태의 코팅을 실시하였고 TiN/TiBN 복층코팅의 경우 BCl_3 유량을 변화시켜 실시하였다. 증착온도는 510°C로 일정하게 하였고, 챔버내의 초기 진공도와 작

Table 2. Ti(B,N) Coating Conditions

Sample No.		#1	#2	#3	#4	#5
Conditions	H ₂ (l/h)	200	200	200	200	200
	Ar(l/h)	5	5	5	5	5
	TiCl ₄ (l/h)	2	2	2	2	2
	N ₂ (l/h)	5(20S)-23(20S)	5(20S)-23(20S)	5(20S)-23(20S)	5(20S)-23(20S)	5(20S)-23(20S)
	Watt	2400	2400	2400	2400	2400
	Voltage	470	470	470	470	470
	Pulse on time(μs)	150	150	150	150	150
	Time	6h	2h	2h	2h	2h
TiN	H ₂ (l/h)					
	Ar(l/h)					
	TiCl ₄ (l/h)		2	1	1	1
	N ₂ (l/h)		3(20 S)-18(20 S)	2(20 S)-14(20 S)	2(20 S)-8(20 S)	3(20 S)-18(20 S)
	BCl ₃ (l/h)		1	2	4	2
	Watt		485	485	510	485
	Time		6h	6h	6h	2h
TiBN	H ₂ (l/h)					200
	Ar(l/h)					6
	TiCl ₄ (l/h)					3
	N ₂ (l/h)					
	BCl ₃ (l/h)					9
	W					2000
	V					530
	Time					6h
TiB ₂	H ₂ (l/h)					200
	Ar(l/h)					6
	TiCl ₄ (l/h)					3
	N ₂ (l/h)					
	BCl ₃ (l/h)					9
	W					2000
	V					530
	Time					6h

업 진공도는 각각 0.01mbar, 2mbar로 하였다. 유량, 시간 등의 각 공정 변수를 Table 2에 정리하였다.

정도인 TiN에 비해 월등히 높고 이는 다른 연구 결과들과도 잘 일치한다.[11, 12] 또한 BCl₃ 유량에 따라서는 최고 55Gpa(Hv5200)의 경도를 나타내 TiB₂의 정도

2.4. 분석 방법

코팅된 시편의 경도는 미소하중 압입 시험기를 이용하여(MTS, Nano Indenter) 하중 300 nN로 2 nm/sec 씩 이동하며 측정하였다. 단면 미세조직은 액체 질소로 시편을 파단 한 후 FE-SEM으로 관찰하였고 XRD에 의해 상분석을 실시하였다. 밀착력은 scratch tester (CSEM, 하중 0-200 N, 진행거리 20 mm)에 의해 평가하였고 Ball-on-disk type의 마모시험기(R&B, M101, silicon nitride ball)에 의해 마모시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세 경도

각 시편에 대해 Nano Indenter로 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 TiBN의 경우 30Gpa를 훨씬 넘는 표면 경도를 나타내 22Gpa

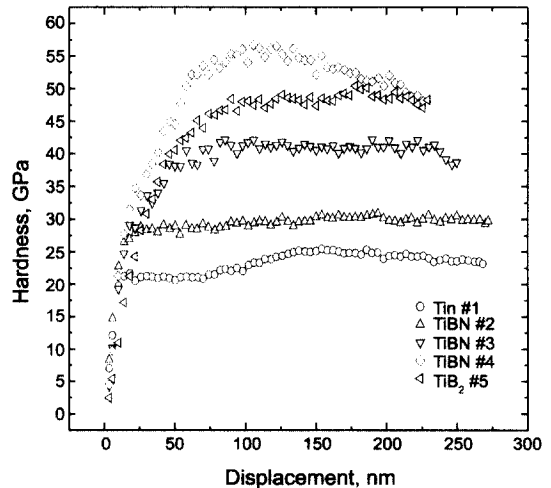


Fig. 2. Nano-indentation hardness data

치를 초과하기도 하는데 이는 Ti, B, N 간의 화학양론 비와 결정성이 정도와 밀접한 관계가 있음을 의미한다.

3.2. 미세조직 및 상 분석

Fig. 3에서 보는 바와 같이 각 코팅 층의 두께는 3 μm 정도이고, TiN의 단면조직은 주상정으로서 구조구 역모델의 zone 2 구조를 나타내나[12] TiBN의 경우에

Fig. 3. SEM micrographs of cross sections

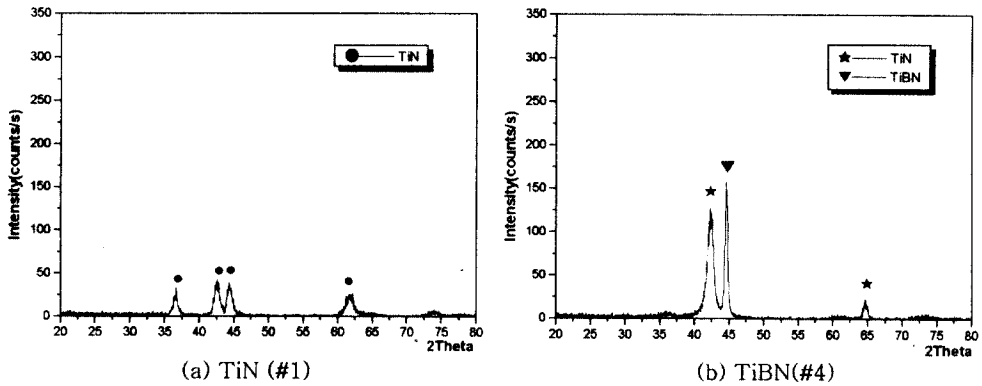


Fig. 4. X-Ray diffraction results

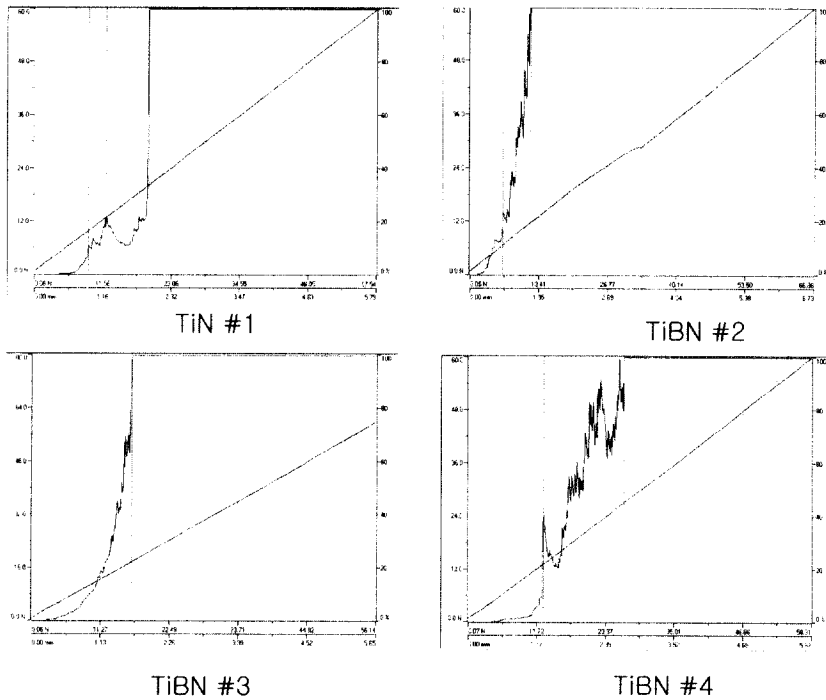


Fig. 5. Scratch test results

는 보다 치밀한 구조를 나타내고 있어 이 또한 TiBN의 고경도에 기여할 것으로 생각된다. Fig 4는 각 시편에 대한 XRD 분석결과로 TiN 단층과 TiN + TiBN 복층이 각각 형성되었음을 보여준다.

3.3. 밀착성 및 내마모성

Fig 5에 각 시편에 대한 스크래치 시험결과를 나타냈다. 밀착력의 척도로 종종 사용되는 임계하중 값을 비교하면, TiN 단층의 경우 19N 정도이고, TiN + TiBN의 경우 시편에 따라(BCI3 유량에 따라) 큰 차를 보여 12~27 N의 범위를 갖는다. 본 실험에서는 BCI3의 유량이 4l/h(#4)일 때 최고치를 나타내고 있다. Fig. 6에 각 코팅 조건에 따른 임계하중을 나타냈다.

Fig. 7에 마모시험에 따른 무게 감량을 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 코팅된 시편의 마모량이 크게 감소하고 있으며 가장 높은 경도 값을 나타내는 #4시편의 마모량이 가장 적음을 알 수 있다.

4. 적용 사례

온간단조 금형과 다이캐스팅 금형(Fig. 8)에 대한 적

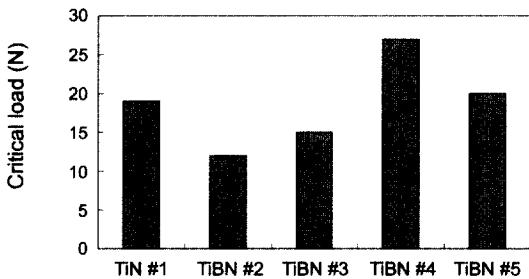


Fig. 6. Critical loads of samples

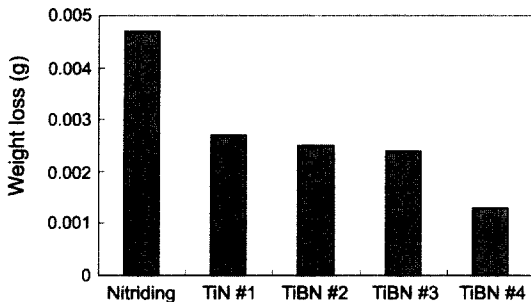


Fig. 7. Weight loss by ball on disk

Fig. 8. TiBN(#4) coated dies

Fig. 9. Comparisons of die life.

용 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 두 경우 모두 코팅한 경우가 질화처리만 했을 때에 비해 2배 이상 수명이 향상되었으며 특히 다이캐스팅의 경우에는 TiBN 코팅된 금형이 TiN 코팅된 금형에 비해 30%이상의 수명 향상 효과를 얻을 수 있었다.

5. 요약

BCI₃를 붕소의 공급원으로 하여 공구강의 표면에 PECVD 방식에 의해 TiBN 박막을 코팅하였다. TiBN박막의 미세조직은 TiN에 비해 상대적으로 치밀하며 Hv 5000이상의 고경도를 얻을 수 있었다. 박막의 경도와 밀착력은 BCI₃양에 따라 증가하여 4l/h일 때 최대치를 나타냈는데 내마모성도 이 때가 가장 우수하였다. TiBN 코팅에 의해 금형의 수명을 크게 향상시킬 수 있었고 특히 다이캐스팅 금형에서 그 효과가 크게 나타났다.

후 기

본 연구는 중소기업 기술 혁신 개발 사업의 지원으로 한국과학재단 지정 울산대학교 지역협력 연구센터에서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Sibley. L. B., Allen C. M., Wear, 5 (1962) 312.
2. Dow. T.A., Burton. R. A, J. Lub. Tech., Trans ASME, Series F 95 (1973) 71.
3. Fontana, M. G., Corrosion Eng. 3 rd Ed., McGraw-Hill Book Co. New York (1986)
4. Chehung Wei et al. Thin Solid Films 381 (2001) 94.
5. M. Tamura, H. Kubo, Surf. Coat. Technol. 49 (1991) 194.
6. H. Randhawa, Thin Solid Films 153 (1987) 209.
7. Y. Chen, Y. Sun, Vacuum 42 (1991) 1059.
8. W. Gissler, Surf. Coat. Technol., 68/69 (1994) 556.
9. B. Matthes, E. Brozeit, , Surf. Coat. Technol.,57 (1993) 97.
10. C. Heau., N. Guillon, , Surf. Coat. Technol. 116-119 (1997) 769
11. M. S. Wong, Y. C. Lee, , Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 194.
12. H. Holleck, H. Schulz, Thin Solid Films 153 (1987) 11.