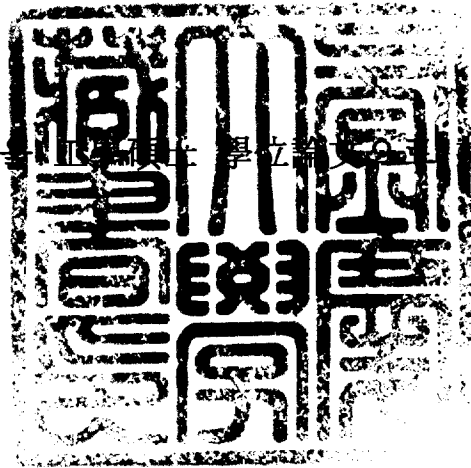


工學碩士學位論文

Duplex 처리로 표면개질한
H13강의 기계적 성질

指導教授 李圭用

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



2005년 2月

釜慶大學校 産業大學院

機械工學科

姜東求

이 論文을 姜 東 求의 工學碩士
學位論文으로 認准함

2004年 12月

主

審

工學博士

金 榮 大



委

員

工學博士

金 亨 資



委

員

工學博士

李 圭 用



목 차

Abstract	1
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2.1. 질화	3
2.1.1. 가스질화법 (NH_3 가스만을 이용한 질화법)	5
2.1.2. 염욕질화법 (Tufftride법)	6
2.1.3. 가스 연질화법	7
2.1.4. 플라즈마 질화법	8
2.2. PVD 코팅	10
2.2.1. 열 증발 방법	12
2.2.2. 스퍼터링	13
2.2.3. 이온 플레이팅	14
2.3. 확산	16
2.3.1 일반적인 고체내의 확산	16
2.3.2 정상상태 확산 (Steady State Diffusion)	17
2.3.3 비정상상태 확산	18

2.3.4 고체 내 확산에 미치는 온도의 영향	19
제 3 장 실험장치 및 방법	20
3.1. 시험편	20
3.2. 실험 장치	21
3.3. 실험 방법	23
제 4 장 실험결과 및 고찰	25
4.1. 미소 구조	25
4.2. 표면 경도	28
4.3. Thickness	31
4.4. 질화된 시편의 상(phase) 분석	31
4.5. AISI H13과 TiN 코팅 사이의 접착력	35
제 5 장 결 론	39
참고문헌	40

Mechanical property of AISI H13 with surface modification of duplex treatment

Dong Goo Kang

*Department of Environmental Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University*

Abstract

A duplex surface treatment technique based on plasma nitriding and TiN coating was developed to improve the wear resistance and fatigue properties of mould steel for severe environment. The duplex treatment of plasma nitriding and TiN coating was performed on AISI H13 steels. TiN thin films were deposited on AISI H13 steel substrates by DC magnetron sputtering. The properties of the duplex treatment were compared with normally treated TiN coating. The process conditions of TiN coating for AISI H13 steel are working temperature of 530°C and treatment times of 6hr, 12hr and 24hr. volume ratios of Ar:N₂ was 3/2 (Ar:N₂=3:2). The base pressure and working pressure was 7.4×10^{-4} Pa and 2.6×10^{-1} Pa, respectively. Effects of the duplex treatment on surface characteristics of AISI H13 have been investigated using micro-hardness tester, scanning electron microscope (SEM) and scratch tester. Microstructure and phase analysis

were performed using SEM and X-ray Diffraction Analysis(XRD). The results of duplex treatment were excellent in terms of mechanical properties when they were compared with the conventional TiN coating. The adhesion between TiN coatings and AISI H13 substrate was increased by nitriding the substrate surface prior to the TiN coating. The cross-sectional hardness of the diffusion zone was increased proportionally with the increased nitrogen concentration. The better performance of the duplex-treated sample than that of the conventional TiN coating can be attributed to the presence of a nitrided subsurface.

Key Words: Plasma nitriding(플라즈마 질화), Duplex treatment(복합 처리), surface modification(표면개질)

제 1 장 서 론

각종 산업에서 사용되는 장비를 제조하는 금형에 대하여 보다 가혹한 작업환경에서도 고기능, 고수명의 우수한 성능을 유지시키고 금형 및 공구의 수명연장과 내구성의 향상을 통해 제조원가의 절감 및 생산성의 향상을 도모하고자 다양한 방법으로 표면개질 연구가 진행되고 있다[1]. 열간 가공 공정은 작업 온도가 600℃가 넘고 매우 큰 표면 하중과 복잡한 마찰 과정이 특징이다. 이러한 공정에서의 대량 생산과 상대적으로 짧은 금형의 수명 때문에 필연적으로 공구와 금형은 작은 성능 향상만으로도 큰 경제적 효과를 창출할 수 있다.

금형 및 공구의 수명연장을 위해서는 마찰과 마멸을 줄이는 것이 필요하다. 효율과 신뢰성을 높이고, 부족한 자원과 에너지를 보존하고 이러한 목표를 이루기 위해서 디자인을 바꾸거나, 더 나은 재료를 선택하거나 적당한 윤활 기술을 사용한다. 기계부품의 대부분은 강하고 내구성이 우수한 품질이 요구되고 있으며 그 때문에 철강재료는 최종 공정에서 quenching, tempering 등의 열처리를 실시하여 강도, 인성, 내구성 등을 부여하게 된다. 부품의 내마모성, 피로강도 등의 특성을 향상시키기 위해서는 표면경화처리가 효과적인 방법이며, 현재 침탄처리, 고주파 소입처리, 질화처리가 대표적인 표면경화처리로서 널리 적용되고 있다. 이러한 시도들 중 하나가 표면 처리 기술이다. 과거 다양한 표면 처리 기술들 중에는 가스 질화, 플라즈마 질화, CVD 등이 있다. 특히 플라즈마 질화(plasma nitriding)는 모재의 변형을 최소화하면서 종래의 가스 질화(gas nitriding)와 액체질화(liquid nitriding)를 대체할 수 있는 환경 친화적인 청정기술로 평가되고 있다. 또한 질화층의 형태와 깊이의 제어 가능성이 용이하다는 장점이 있으며 내마모성, 내피로, 내식성이 뛰어나 전

반적인 산업분야에서 널리 적용되고 있다.[1-4]

PVD hard 코팅은 1980년대 고속도강과 열간 금형강의 코팅에 촉진되었다. 왜냐하면 보통 500℃를 넘지 않는 온도에서 증착 가능하기 때문이다. PVD hard 코팅은 트라이볼로지적인 측면에서 볼 때 낮은 마찰력과 높은 내마모성으로 고속도강과 열간 금형강의 코팅에 널리 이용되었다. 그러나, 종종 모재의 소성변형에 의해 코팅이 실패되는 경우가 발생한다[5-7].

Duplex 처리는 재료의 성질을 향상시키는 새로운 시도이다. 여기서 duplex 처리란 하나의 기술에 또다른 기술을 결합한 것을 말한다. Duplex 처리는 1980년대 초 Matthews에 의해 사용되었고, 플라즈마 질화와 동시에 PVD 기술에 의한 표면 개질의 복합 공정으로 이루어진다. Duplex 처리의 가장 큰 장점은 재료 표면과 표면에서 수 백 μm 까지 깊게 경화된다는 점이다. 또한 효과적으로 강 재료의 내마모성, 내피로, 내식성을 향상시킨다[8-10].

따라서, 본 논문에서는 일반적인 TiN 코팅과 duplex TiN 코팅을 비교 분석하고 플라즈마 질화된 재료의 표면경도와 AISI H13과 TiN 코팅층과의 접착력 등 duplex 처리에 의한 표면개질층의 성질 변화에 관하여 연구하고자 한다.

제 2 장 이론적 배경

2.1 질화

질화(Nitriding)란 일반적으로 철강을 암모니아-질소 가스분위기에서 적당한 온도(Ac_1 이하)로 유지시킨 뒤 강부품의 촉매적 작용에 의해 발생한 활성질소를 강표면에 확산침투시켜 강표면을 경화시키는 일종의 열화학적 표면개질 기술의 한 종류이다.

질화처리는 열처리 변형이 적고 전 표면을 균일하게 경화시킬 수 있어 종래의 침탄처리에 대체되는 표면경화방법으로서 그 적용범위가 넓어지고 있다. 한편 이 질화처리의 경우 경화층 깊이가 작기 때문에 장시간의 처리가 필요하다는 것이 문제가 되고 있지만 지금까지 질화특성에 미치는 합금원소의 영향에 관한 연구 및 신속 질화가 가능한 질화용강의 개발 등에 많은 연구가 미국, 일본 등에서 활발히 진행되어 왔다. 가스 연질화 처리는 강의 내마모성, 내소부성, 피로강도 및 내식성을 현저히 향상시킬뿐만 아니라 $520\sim 570^{\circ}\text{C}$ 의 비교적 낮은 온도에서 열처리를 하므로 처리후 급냉하여도 변형이 적고, 치수 정밀도가 양호하여 후가공이 거의 필요없기 때문에 최근 자동차용 치차를 비롯하여 많은 기계부품에 대한 침탄처리의 대체방법으로서 크게 각광을 받고 있다. 그러나 가스 연질화는 처리온도가 낮기 때문에 경화층이 얇고 전동마모하중에 한계가 있다는 보고도 있다.

질화처리와 질화처리된 강의 성질을 판단하는 경우에 Fe-N계 평형상태도를 이해하면 많은 도움이 된다. Fig. 1은 Fe-N계 평형상태도를 나타낸 것이다.

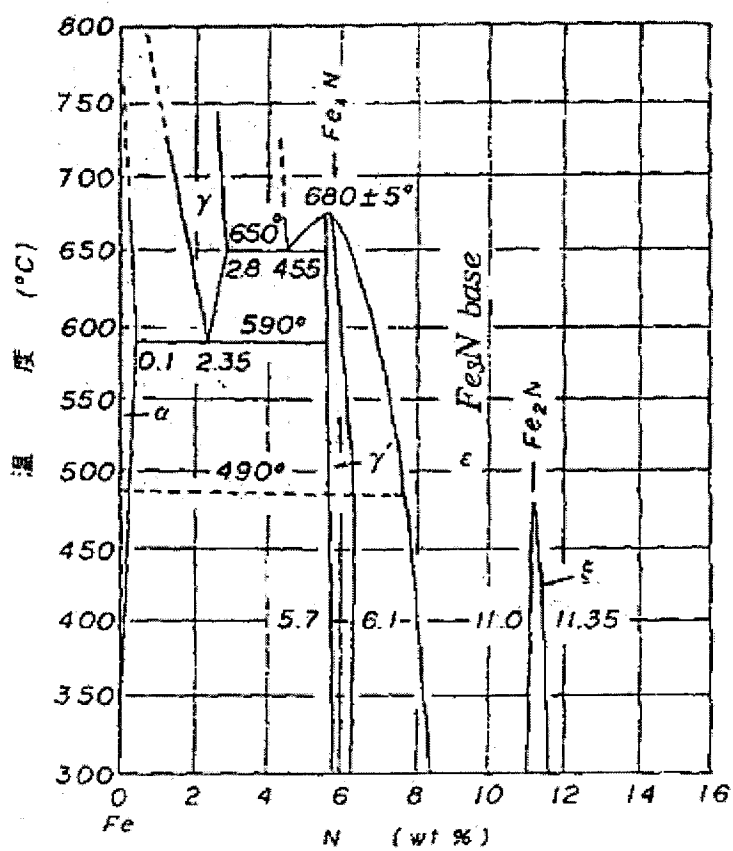


Fig. 1 Phase diagram of Fe-N binary system

질화는 질화온도범위에서 질소가 철에 고용되지만, 그 함유량은 0.1% 미만의 범위이다. 질소함량이 이 범위를 초과하면 r' 질화물이 형성되는데, 이 화학식은 Fe_4N 이다. 질소함량이 6%를 초과하면 r' 질화물은 ϵ 질화물(Fe_{23}N)로 변하기 시작한다. 이러한 상의 질소함량은 약 11%이며, 화학식은 Fe_2N 이다.

ϵ 와 r' 질화물을 현미경으로 관찰하면 백층(white layer)이라 하는 흰 표면층을 볼 수 있다. 질화시 백층의 두께가 증가하고 동시에 질소가 강내부로 점차 확산되어 간다. 질화물이 용해한계를 초과하면 질화물은 하나의 결정학적인 면을 따라서 결정립계에 석출하게 된다.

일반적으로 합금원소 중 Al, Cr, Mo은 질화물형성 원소로서 사용된다. 탄소와 질소는 함께 탄질화물(carbonitride)을 형성하게 된다. 탄질화물의 양은 강에 질소와 탄소를 동시에 흡수시키면 증가시킬 수 있다. 질화처리 후에 얻어지는 높은 표면경도는 페라이트 결정격자를 변형시키게 되는 미세하게 분산된 질화물과 탄화물 생성에 기인한 것이다.

강을 질화 시킬 때 얻어지는 성질에는 ① 표면온도와 마모강도 증가와 박리의 위험성 감소 ② 템퍼링시 경도손실에 대한 저항이 커지고 고온강도가 높아짐 ③ 피로강도가 높아지고 피로노치 감도가 낮아짐 ④ 스테인리스강을 제외한 대다수의 강종에 대한 내식성 증가 ⑤ 높은 치수 안정성 등이 있다. 일반적으로 질화처리법으로는 NH_3 가스만을 이용한 가스 질화법, K, C, N, O 등의 염욕중에서 처리하는 염욕 질화법, NH_3 가스와 흡열성 가스(RX가스)를 혼합하여 이용하는 가스 연질화법, N_2 와 H_2 의 혼합가스를 플라즈마 중에 넣어 처리를 하는 플라즈마 질화법 등으로 나눌 수 있다.

2.1.1 가스질화법 (NH₃가스만을 이용한 질화법)

NH₃ 가스는 가열하면 불안정하여 $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 의 열분해를 일으켜 N₂와 H₂를 생성한다. 분자상 N₂로는 500℃ 부근의 질화온도에서 질화작용은 일어나지 않는다. NH₃가스 분위기중에 철강이 존재하면 촉매작용을 일으켜, 철강의 표면에만 원자상의 N와 H를 생성하고, 이 N은 활성이 커서 철강의 표면에서 내부로 확산하여 최표면에 질화물층(화합물층이라고도 함), 내부에 N이 확산된 확산층을 생성한다. 이들 합금원소의 경화기구에 대해서는 여러 설(14~16)이 있지만 안정한 질화물이 α-Fe격자에 큰 왜곡을 일으키기 때문이라고 알려져 있다. 이들 경화에 관계된 합금원소로서는 Al, Cr, Ti, V, Mn, Si, Mo 등이 있다. 가스질화의 단점으로는 ① 처리시간이 길고(50h ~ 100h).

② 질화강(JIS G4202)을 이용해야 하고 ③ 질화층에서의 다공질층이 생기기 쉬워 취성이 발생하는 점들이 있다.

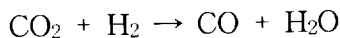
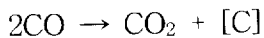
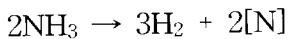
2.1.2 염욕질화법(Tufftride법)

염욕에 의한 질화법도 이전의 가스 질화의 단점을 보완하기 위한 방법으로 개발되었다. 신속한 질화처리를 통하여 각종 우수한 특징을 일반 구조용강에도 보급하는 것을 목적으로 NaCNO나 KCNO를 20~70%정도 함유한 혼합을 이용하여 500~620℃의 온도에서 용융하여 염욕에서 처리하는 기술이다. 처리시간은 10min~2h 정도이다. 탄소강을 처리하는 경우는 α-Fe에 가능한 한 많은 N을 고용시킬 목적으로 570℃에서 처리후 급냉하여 과포화 고용체를 만들어 피로강도를 향상시킨다. 침황 질화법은 염욕에 소량의 K₂S 등을 첨가하여 최표면에 FeS+질화물을 생성시키는 방법으로 FeS가 내소착성을 향상시킨다. 단점으로는 CNO는 독성이 있는 물질이므로 공해문제가 심각하다. 따라서 공해방지

대책에 상당한 비용과 노동력을 요구한다.

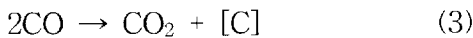
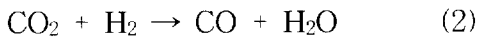
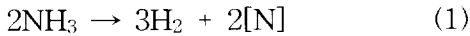
2.1.3 가스 연질화법

1970년대부터 급속히 개발, 실용화된 가스 연질화법은 처리온도가 Al 변태점 이하(500-700℃)의 비교적 낮은 온도에서 처리되기 때문에 열처리 응력이 적으며, 종래의 질화법이 50-100h의 장시간을 요하는 반면 처리시간이 비교적 짧은 것이 이점이다. 공기와 탄화수소가스를 원료로 변성로에서 만든 흡열형 변성가스(RX가스)와 암모니아가스를 1:1의 비율로 혼합하여 노내에 도입하는 방법이다. 염욕질화법과 마찬가지로 N과 C를 동시에 확산시키므로 두 연질화법은 N과 C의 공급원만이 다를 뿐 강의 여러 성질에 미치는 영향은 거의 비슷하다. 노내분위기中の 암모니아가스와 일산화탄소는 강의 표면에서



의 반응을 일으켜, 이것에 의해 생성된 [N] 및 [C]가 강으로 흡착 및 확산하여 질화·침탄반응을 일으킨다. 이 때, [N]은 [C]보다 확산 속도가 빨라서 강의 내부에 깊이 침입하여 확산층을 형성한다. [C]는 강의 표면에서 미세한 탄화물을 형성함과 동시에 질화물의 핵으로서 작용하여, 단단한 화합물층 $[\text{Fe}_2\text{3}(\text{N}\cdot\text{C})]$, Fe_4N 을 형성한다. 이 화합물층은 단단하고 치밀한 탄질화물이며 우수한 내마모성, 내부식성, 내소착성을 나타낸다. 확산층은 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 으로서 석출하거나 또는 αFe 중에 고용한 질소가 전위의 미끄러짐을 저지하기 때문에 피로강도를 향상시킨다. 화합물층의 두께 및 확산층의 깊이는 처리시간, 처리온도, 시편의 합금성분(C, Al, Cr, Mo, V 등)에 따라 다소 다르다. NH_3 가스와 흡열형 변성가스를 이용하는 가스연질화법은 가스 연질화로의 본체와는 별도로 변성

로가 필요하다. 이 변성로가 필요없으면 설비비가 절감되고 작업성도 간략화될 수 있기 때문에 가스비는 약간 들지만 N₂를 base로 한 가스 연질화가 개발되었다. 분위기는 N₂ 55% + NH₃ 40% + CO₂ 5% 이고 이들 가스는 연질화온도에 가열된 노내에서 다음과 같이 반응한다.



즉 NH₃는 식(1)에 의해 분해하여 (N)를 발생하여 피처리물의 질화가 일어난다. 또 CO₂는 식(1)에서 생성한 H₂와 식(2)와 같이 반응하여 CO와 H₂O를 생성한다. 여기서 생성된 CO는 다시 식(3)과 같이 (C)를 발생하여 피처리물의 침탄을 일으킨다. 이와 같이 CO₂를 첨가함으로써 종래의 가스연질화법과 같은 변성가스를 사용하지 않고 침탄할 수 있음과 동시에 식(1)에서 알 수 있는 바와 같이 그 양이 많으면 질화반응을 저해하는 H₂와 반응하기 때문에 질화속도가 증가된다. 또한 이 방법은 가스유량을 정밀하게 조절할 수 있기 때문에 화합물층을 적게, 확산층을 주체로 한 연질화층을 생성시킬 수 있는 이점이 있다. 가스연질화법은 처리시간이 짧고 처리에 따른 변형량이 적다..그리고 내마모성 피로강도 내식성 등에서 향상된 성질을 보여준다. 무공해로 작업상의 안전성이 확립되어 있고 생산성이 높고 기술관리가 용이하다는 작업상의 이점도 있다. 하지만 설비비용이 비싸고 경도가 질화강에 비하여 낮다는 단점을 가지고 있다.

2.1.4 플라즈마 질화법

N₂ + H₂가스를 1~10 Torr의 희박한 분위기의 진공로에서 처리부품을 음극(-), 로벽을 양극(+)으로 하여 수백 V의 직류전압을 가하여 글로우 방전을 일으켜 N⁺, H⁺ 이온, 그 밖의 NH⁺_i(i=1~5)이온²¹⁾을 발생시켜,

이들 이온이 처리부품의 표면에 높은 운동 에너지를 갖고 충돌하여 처리온도까지 가열함과 동시에 질화를 행하는 방법이다. 이온질화에 의한 질화반응은 다른 질화법에 비하여 복잡하고 이온충격에 의해 처리부품의 표면에서 Fe원자가 튀어나와 이것이 플라즈마 중에서 고도로 활성화된 N과 결합하여 FeN이 되어 표면에 흡착된다. 이 FeN은 불안정하므로 점차 저농도의 질화물 $\text{FeN} \rightarrow \text{Fe}_2\text{N} \rightarrow \text{Fe}_3\text{N} \rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$ 의 변화를 일으켜 질화가 진행된다. 이 과정에서 방출된 N은 처리부품의 표면에서 내부로 확산하여 FeN을 생성하며 질화가 계속된다.

이온질화는 무공해에 작업환경, 작업성이 좋고 최표면의 화합물층의 자유로운 조정이 가능하고, 기공층이 전혀 없다. 그리고 질화속도가 가스 질화와 비교하여 대단히 빠르며 350°C 이상의 저온이므로 열처리 변형이 적고 처리품의 기능적인 효과로서 피로강도, 내마모성, 내식성을 향상시킬수 있다. 하지만 형상, 크기에 제한이 있고, 질화온도에서의 급냉은 불가능하며 생산성이 낮다는 단점도 가지고 있다.

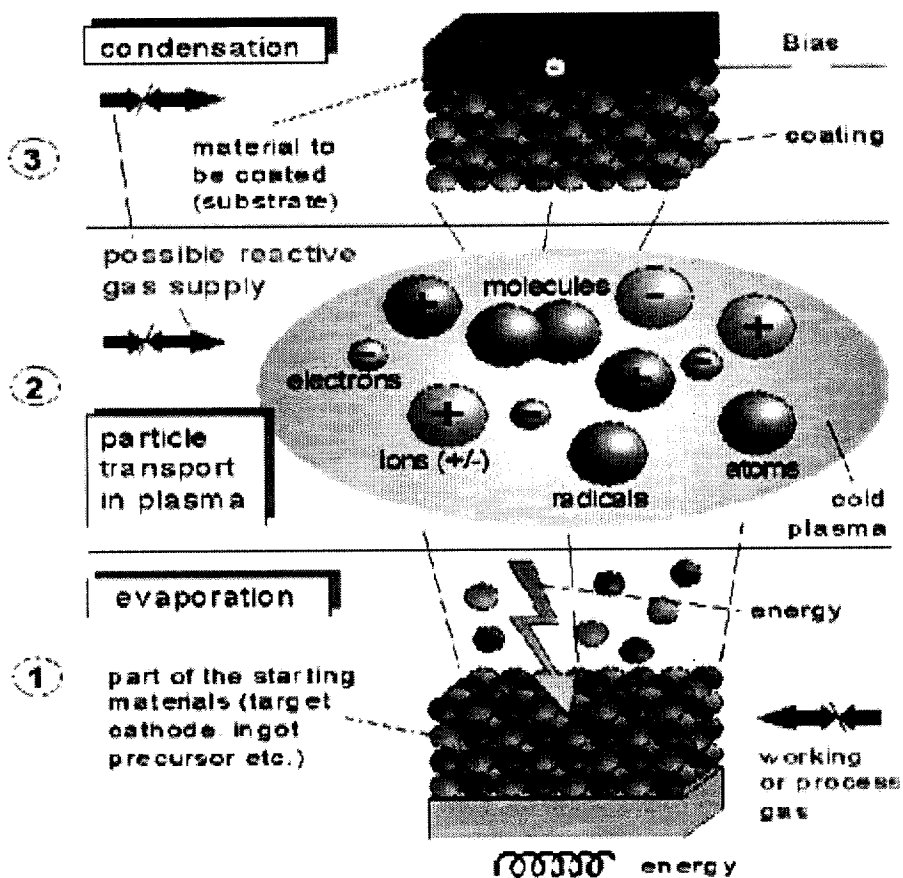
2.2 PVD 코팅

PVD코팅은 CVD코팅에 비하여 경도가 높고 입자가 조밀하며 표면 조도가 양호하고 코팅의 크랙이 없으며 잔류 압축응력을 가지고 있다. 또한 PVD코팅은 500℃ 이하의 온도에서 코팅이 가능하여 고속도 공구 강 공구 등의 코팅이 가능하다. 코팅 내부응력은 고 압축응력이다. PVD코팅에 의하여 적용이 가능한 공구는 CVD코팅에 비하여 선택의 폭이 넓으며, 코팅두께가 CVD코팅에 비하여 얇아서 CVD코팅으로는 불가능 하였던 날이 예리한 단속절삭의 밀링, 그루빙, 나사가공, 엔드밀, 드릴, 리밍 등에도 적용이 가능하다. 또한 CVD코팅은 코팅 온도가 850~1,100℃ 인데 비하여 PVD코팅은 500℃이하에서 코팅이 가능함으로 고속도공구강등 템퍼링 온도가 500℃이상인 공구 재료는 코팅의 적용이 가능하다.

PVD코팅의 원리는 물리적 증발 원리에 의하여 코팅 물질을 가스상 태로 변환시키고 증발원과 기판 사이의 가스 분위기(플라즈마 상태)를 통한 증기의 전이를 통하여 코팅하고자 하는 소재에 박막형태로 응축시키는 과정에 의하여 코팅이 진행된다. Fig.2은 코팅이 진행되는 과정을 나타내고 있다. 코팅 방법에는 코팅 물질을 증발시키는 방법에 따라 3종류로 분리된다.

㉠열 증착(Thermal evaporation) ; 열 충격에 의해 코팅물질을 증기화 시킴

㉡스퍼터링(Sputtering) ; 높은 에너지를 갖는 불활성 가스(Ar) 이온과 개스 방전으로 생긴 높은 에너지의 중성입자의 충격에 의해 코팅물질



PVD COATING 과정

Fig.2. PVD coating process

을 증기화 시킴

㉔이온 플레이팅(Ion plating) ; 이온 플레이팅 공정에는 3가지 방법이 있다. 마그네트론 이온 플레이팅(MSIP), 저 전압 전자빔 증발, 아크 이온 플레이팅 공정이다. 그 중에서 가장 많이 이용되는 것이 아크 이온 플레이팅 (AIP) 공정이다.

2.2.1. 열 증발 방법

일반적으로 광학 박막은 그림 과 같은 진공 증착 챔버에서 열 증발법을 이용하여 증착한다. 챔버는 먼저 회전 펌프로 약 $5 \sim 8 \times 10^{-7}$ torr의 저 진공 상태를 만들고, 확산펌프, 크라이오 펌프, 분자 펌프 등의 고진공 펌프로 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr 정도의 고진공 상태를 만들어 증착의 기본 진공으로 사용한다. 진공 챔버에서 고체 물질에 열에너지를 공급하여 물질을 녹이면 고체는 액체가 되고 액체 표면에서 원자들이 기체 상태로 증발하며, 승화 물질은 고체 상태에서 열을 받아 바로 기체 상태로 바뀌어 증발한다. 열 증발 진공 증착에서는 열 저항이나 전자빔으로 열 에너지를 물질에 공급한다. 열 저항 증발법에서는 선(wire), 판(Plate), 보트(boat), 바스켓(basket) 등의 금속 증발원에 증착하려는 물질을 넣고 전류를 흘리면, 금속 증발원의 저항에 의하여 발생하는 열이 물질을 녹이고 기체 상태로 증발시킨다. 전자빔 증발 법에서는 도가니(crucible)에 증착하려는 물질을 넣고 전자빔으로 물질을 녹여 증발시킨다.

박막의 증착률과 물리 두께는 수정 진동자로 측정하고, 광학 두께는 광학 감시기(monitor)와 기준 기판을 이용하여 측정한다. 또한 기판의 온도를 조절할 수 있으며 두께가 균일하도록 기판 지지대를 회전시킨다.

2.2.2. 스퍼터링

열 증발법에서는 물질을 열로 녹여 증기 상태의 입자가 진공 중을 날아가 기판에 응집되어 박막이 형성되나, 스퍼터링(sputtering)에서는 글로방전에 의해 생성한 이온빔을 과녁에 충돌시킬때 전달된 운동량에 의해 과녁에서 튀어나온 원자가 기판에 도착하여 박막을 형성한다. 열 증발 입자의 에너지는 약 0.1~0.5 eV 정도 이나 스퍼터링에서 튀어나온 원자의 에너지는 약 1~10 eV으로 운동량 전달에 의해 비교적 높은 운동에너지를 가지므로 기판에 표면에서 증착층을 형성할 때 열역학적으로 안정한 위치로 표면확산이 일어나게 되며, 따라서 기계적 특성이 뛰어나고 치밀한 조직을 갖는 피막을 형성한다. 스퍼터링고 함께 반응성 가스(N_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 등)을 도입하게 되면 반응성 가스분자들도 함께 이온화되고 활성화되며 스퍼터링된 원자들과 반응하여 질화물, 탄화물 등의 화합물 피막을 형성한다. 이러한 공정을 반응성 스퍼터링(Reactive sputtering)이라고 한다.

스퍼터링 공정에서의 증착속도는 타겟의 스퍼터링 속도와 직결되며, 스퍼터링 속도는 플라즈마의 밀도에 가장 큰 영향을 받는다. 이 플라즈마 밀도를 보다 향상 시킨 것이 바로 마그네트론 스퍼터링이다. 글로방전에서 플라즈마를 형성하고 유지하는 역할을 하는 것은 음극에서 발생하는 2차 전자이다. 전자들은 작은 질량으로 이해 쉽게 전기장에 의해 가속되고 기체 원자 또는 분자들과 충돌하여 이온화를 일으키거나 운동에너지를 전달하는 역할을 한다. 따라서 전자들의 손실을 막고 수명을 연장시킬 수 있다면 Collision cross section이 증대되어 높은 이온화 효율을 얻을 수 있을 것이다. target 배면에 자석을 부착하여 전기장에 수직한 자기장을 형성함으로써 전자들의 운동을 타겟 주위로 구속하고

이동 경로를 길게 함으로써 스퍼터링 효율을 높이는 것이 마그네트론 스퍼터링의 원리이다. 전자들의 움직임이 대부분 타겟 주위에서 이러나게 되므로 전자의 입사에 의한 기판의 가열현상도 크게 억제된다.

2.2.3.이온 플레이팅

Mattox에 의해 처음 개발된 이온 플레이팅은 증발 공정에서 기판에 -kV 이상의 음극 바이어스를 걸어 줌으로써 단순한 2극형 글로 방전을 도입한 것이었다. 글로 방전에 필요한 분압을 얻기 위해 불활성 기체인 Ar을 10^{-2} torr 수준으로 도입하였으며 주로 Ar 가스가 이온화되어 기판에 입사하면서 증착층의 표면에 충돌함으로써 운동량 전달에 의하여 증착층의 밀착성을 향상시키고 미세조직을 치밀하게 하는 효과를 얻었다. 이것이 발전하여 Bunshah에 의해 전자빔 증발원과 보조양극을 이용하여 플라즈마를 활성화하는 ARE(Activated reactive evaporation) 공정이 개발되면서 화합물의 합성에도 응용되기 시작하였다. 전자빔 증발원은 증발속도가 빠르고 다양한 물질을 쉽게 증발시킬 수 있을 뿐만 아니라 증발원 표면에서 반사되는 Back scattered electron과 증발원에서 발생하는 열전자를 이용하여 쉽게 플라즈마를 형성시킬 수 있다는 장점으로 인하여 이후 반응성 이온 플레이팅(Reactive ion plating)에서 중요한 위치를 차지하게 되었다. 플라즈마 증발원의 역할도 담당하는 스퍼터링에서와는 달리 이온 플레이팅에서의 플라즈마는 증발 원자와 기체 원자 혹은 분자들을 활성화시키는데 그 목적이 있었지만, 증발원의 제작기술이 다양하게 발전하면서 HCD(Hollow cathode discharge) gun이나 Cathodic arc source와 같이 증발과 플라즈마 형성의 2가지 역할을 동시에 담당하는 기술도 나타나게 되었다. 이온 플레이팅 기술의

발전도 스퍼터링 기술과 마찬가지로 높은 이온화율과 빠른 증착속도를 얻는 방향으로 진행되었다. HCD gun과 Cathodic arc source도 이온화율을 향상시킬 목적으로 개발되었으며, 그 외에도 기판을 음극으로 하고 증발원과 기판 사이에 보조 양극과 열전자 발생용 필라멘트, 또는 RF 코일을 삽입하여 이온화율을 높이는 방법도 널리 응용되고 있다.

2.3 확 산

질화가 이루어지는 대부분의 메커니즘은 확산이라는 것에 의해 이루어지고 있으므로 확산이 무엇인지에 대해서 알아볼 필요가 있다.

확산이란 농도가 다른 물질이 섞일 때 각 물질이 각각 공간에서 균일한 농도로 존재하려고 서로 섞이는 현상. 일반적으로 액체나 기체에서 볼 수 있지만 고체 사이에서도 이러한 현상이 일어난다. 즉 물 속에 떨어뜨린 잉크방울이 퍼지는 현상이나 굴뚝에서 나오는 연기가 공기 중으로 퍼지는 것은 확산현상이다. 대기나 해수조성이 일정한 것은 확산으로 각 성분이 균일하게 혼합된 결과이다. 이와 같이 이종물질이 같은 농도비율로 섞이는 현상을 상호확산이라 한다. 압력이 다른 두 산소병을 연결하면 산소는 압력이 높은 병에서 낮은 병으로 같은 밀도가 될 때까지 확산된다. 이처럼 같은 종류의 물질확산을 자기확산이라 한다. 컵 속에 뜨거운 물을 넣으면 컵까지 뜨거워진다. 이는 고체 안의 열에너지 확산현상으로서 열확산이라 한다. 물질의 이러한 운동은 분자의 브라운운동에 기인하여 온도가 높아지면 분자의 운동속도가 증가하므로 확산속도도 증가한다. 또한 분자의 운동속도는 분자량의 제곱근에 반비례하므로 확산속도도 분자량의 제곱근에 반비례한다. 확산은 자연조건하에서 가능한 한 큰 엔트로피를 얻으려는 형태로 나타나므로 엔트로피 생성이 수반되는 비가역적 현상이다.

2.3.1 일반적인 고체내의 확산

일반적으로 물질의 상에 따른 확산 속도는 기체, 액체, 고체 순이다. 고체내에서의 확산은 열적 진동에 의하여 평형위치의 결합에 의해 제

한된다. 또한 고체상의 반응 변태에 중요한 역할을 한다. 결정 격자내에서 2가지의 중요한 원자확산기구가 있다. 베이컨시 혹은 치환형 확산 기구와 침입형 기구가 그것이다.

- 베이컨시 혹은 치환형 확산 기구

금속이나 합금에서 베이컨시는 평형상태의 결함들이며 어느 정도는 항상 존재하며 열적으로 활성화 된 원자들이 인접 베이컨시로 이동함으로써 확산이 일어난다. 금속의 온도가 증가하면, 더 많은 베이컨시가 나타나고 열적 에너지가 더욱 많아지기 때문에 고온에서는 확산속도가 빨라진다.

자기확산의 경우 활성화 에너지는 베이컨시를 형성하는 활성화 에너지와 베이컨시를 움직이는 활성화 에너지의 합과 같다.

일반적으로 금속의 융점이 높으면 원자 간에 결합에너지가 큼으로 활성화 에너지도 높아진다.

- 침입형 확산기구

결정 격자 내에 침입형 원자 확산은 원자가 한 침입형 위치에서 기지 결정격자내의 어떠한 원자 위치도 변경시키지 않고 다른 침입형 위치로 이동할 때 발생하고, 확산원자의 크기는 기지원자의 크기와 비교하여 매우 작다. 수소, 산소, 질소, 탄소와 같은 작은 원자들이 금속 결정 격자내로 침입하여 확산할 수 있다.

침입형 확산의 경우는 베이컨시를 생성할 필요가 없어 활성화 에너지가 낮아서 확산속도가 빠르다.

2.3.2 정상상태 확산(Steady State Diffusion)

지면에 수직한 두 평행한 원자면들간에 용질원자농도의 차이에 의해 x방향으로 용질원자가 확산될 경우 면 1의 용질원자농도 C_1 과 면2의

원자농도 C_2 가 시간에 따라 변하지 않을 경우 정상상태조건(Steady state condition)이라 하며 이경우의 확산을 정상상태 확산이라 한다.

이런 형태의 확산은 금속박판을 통한 비반응기체가 확산할 때 발생하며 이 경우 원자들의 흐름 혹은 유속(Flux)은 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

여기서 J = 유속, 또는 원자의 순흐름(atoms/m² · s)

D = 확산도(diffusivity) 또는 확산계수(원자전도도), m²/s

$$\frac{dC}{dx} = \text{농도기울기(atoms/m}^3\text{)} \times 1/\text{m}$$

음의 부호는 높은 농도에서 낮은 농도로 확산하기 때문이며, 따라서 음의 농도 구배를 가지고 있다.

이 식은 Fick의 확산 제1법칙이라고 불리며, 정상상태 확산조건(즉 시간에 따른 계의 변화가 없음)일 경우 원자 확산에 의한 순원자의 흐름은 확산도 D 와 확산구배 dC/dx 를 곱한 것과 같다.

2.3.3 비정상상태 확산

공업용재료의 공정에서는 대부분의 경우 재료내의 임의의 점에서 용질원자의 농도가 시간에 따라 변하는 비정상상태확산(Non-steady-state diffusion)이 일어난다.

비정상상태확산의 경우에 Fick의 확산2법칙이 적용되며, 그 법칙은

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC_x}{dx} \right)$$

이 법칙에 의하면 임의의 위치에서, 조성의 시간에 따른 변화는 확산도에 농도구배의 위치에 따른 변화를 곱한 것과 같다.

이 식의 풀이는 확산계수 D 가 시간에 따라 변화하는지 유무에 따라 달라지며 일반적인 경우 시간에 따라 변하지 않는다.

$$\rightarrow \frac{dC_x}{dt} = D \frac{d}{dx} \left(\frac{dC_x}{dx} \right)$$

이 식의 풀이는 재료의 합금화, 상변태, 균질화, 표면경화 등

다양한 공정에서 중요하게 활용되며 특히 기체가 고체내로 확산되어 가는 침탄, 반도체 재료(실리콘 웨이퍼)내에 불순물을 도핑하는 공정을 조절하는데 중요한 역할을 한다.

2.3.4 고체 내 확산에 미치는 온도의 영향

확산계의 온도가 증가할 경우 원자의 진동에너지 증가하여 확산속도가 증가하게 된다. 따라서 확산도의 온도에 따른 변화는 Arrhenius 형으로 표현 가능하며

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

여기에서

Q = 확산 종의 활성화 에너지, J/mol 또는 cal/mol

R = 물 기체상수 = 8.314J/(mol K) 또는 1.987cal/(mol K) 이다.

제 3 장 실험장치 및 방법

3.1 시험편

본 연구에 사용된 재료는 시판되고 있는 AISI H13 열간 금형용강을 사용하였으며, 시편의 화학적 성분 및 여러 가지 특징들은 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of specimen(wt, %)

Element	C	Cr	Mo	V	Si	Mn	Al	Ni	Mg	S	P	Cu	Fe
wt%	0.35	5.53	1.15	0.94	1.21	0.45	0.05	0.05	0.02	0.01	0.03	0.08	bal.

열팽창계수

Average Expansion Coefficient($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)						
$\sim 100^{\circ}\text{C}$	$\sim 200^{\circ}\text{C}$	$\sim 300^{\circ}\text{C}$	$\sim 400^{\circ}\text{C}$	$\sim 500^{\circ}\text{C}$	$\sim 600^{\circ}\text{C}$	$\sim 700^{\circ}\text{C}$
9.53	10.5	11.6	12.3	12.9	13.2	13.6

열처리 조건 및 경도

열처리			경도	
Annealing	Quenching	Tempering	Annealing(HB)	Q/T(HRC)
800-870 $^{\circ}\text{C}$ Slow Cooling	1000-1050 $^{\circ}\text{C}$ Air, Gas, Oil Cooling	550-680 $^{\circ}\text{C}$ Air Cooling	≤ 229	≥ 53

H13을 지름25mm, 두께 5mm의 disk형태로 가공하여 사용하였다. 열처리는 1150℃에서 담금질하고 560℃에서 뜨임처리 하였다. 시편의 표면은 입자가 큰 번호에서 작은 번호 순으로 silicon carbide paper #2000까지 연마(polishing)한 후 불순물 제거하기 위해서 시험편을 초음파 세척하였다. 그리고 역시 입자가 큰 것에서부터 작은 것의 순으로 0.25 μ m의 다이아몬드 입자까지 연마하였다. 각 단계에서의 연마 후에는 초음파 세척으로 불순물을 제거 하였다.

3.2 실험 장치

본 실험장치는 Fig.3 에서 보는 바와 같이 chamber 내부를 진공시키기 위한 진공부와 플라즈마 질화와 TiN 코팅을 위한 ion source 및 전원을 공급하는 power supply부로 구성되어 있다.

Ion beam deposition 장치에 사용된 진공장치는 600l/min 용량의 유회전식 rotary pump와 6inch diffusion pump를 설치하여 chamber 내부의 진공도는 10^{-6} torr까지 배기가 가능하며 진공도는 convectron, ion gauge로 측정하여 실험조건에 맞는 진공상태를 얻을 수 있게 하였다. Ion source는 Dup Pigatron type으로 3Kev, 100mV의 대전류용 ion source로서 텅스텐(W) filament를 열전자 방출원으로 사용하고 있다. 플라즈마 질화와 TiN 코팅을 위해 공급되는 Ar gas와 N₂ gas의 양을 미세하게 조절하기 위하여 1-100sccm(standard cubic centimeter per minute)까지 제어가 가능한 MFC(mass flow controller)를 사용하였다.

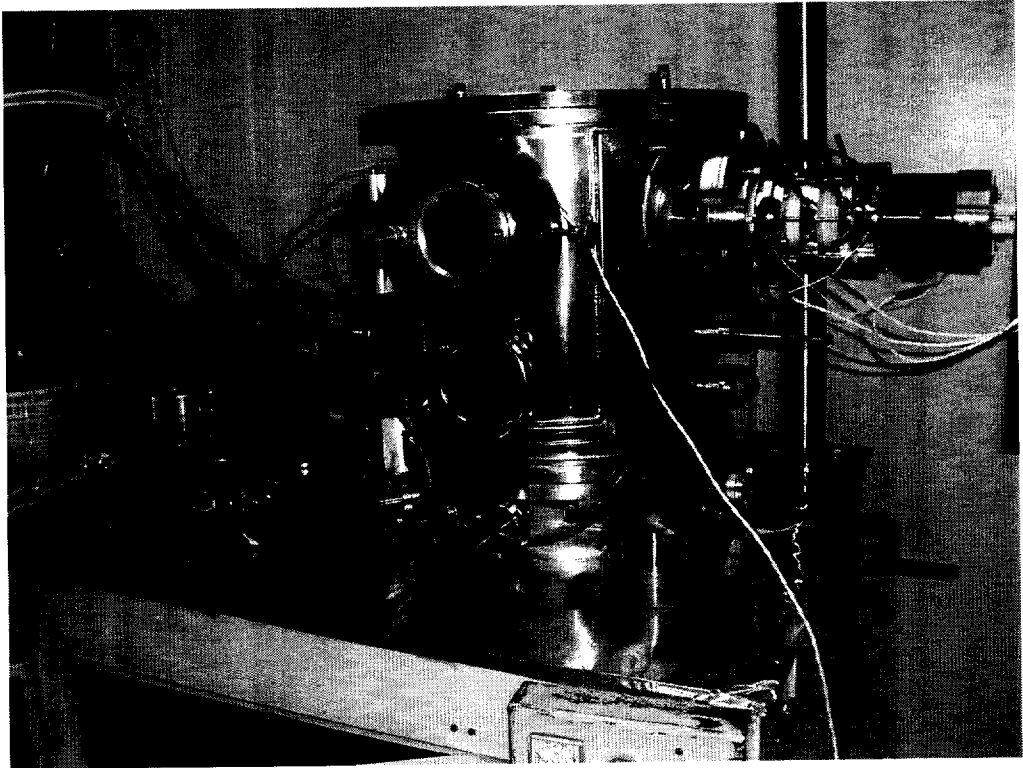


Fig. 3 Ion beam assisted deposition

3.3 실험 방법

플라즈마 질화처리를 위한 시험편으로는 AISI H13(SKD 61)을 사용하였다. 지름 100mm×높이 8mm 의 디스크 모양으로 절단하여 퀀칭과 템퍼링 처리를 하였다. 열처리가 끝난 각각의 시편은 #2000의 SiC 연마지로 연마하고 다시 연마제로 0.5 μ m 까지 연마하여 시편의 표면상태를 최대한 균일하게 표면 거칠기를 부여하였다. 플라즈마 질화처리 전에 시편 표면의 오염물질을 제거하고 표면을 활성화시키기 위해 1.05 $\times 10^{-1}$ Pa로 유지된 진공에 Ar gas를 일정량 흘려보내 20분 동안 pre-sputtering을 실시하였다. 플라즈마 질화시의 가스비는 Ar:N₂ = 3:2로 하였다. 초기압력은 7.4 $\times 10^{-4}$ Pa로 조절한 후, Ar과 N₂의 혼합가스를 일정하게 챔버에 주입시켜 2.6 $\times 10^{-1}$ Pa의 작업 압력으로 조절하여 수분간 압력을 유지시켰으며, 가스 유량 조절은 mass flow controller (MFC)를 이용하였다. 시편은 530 $^{\circ}$ C의 온도에서 각각 6시간, 12시간, 24시간동안 플라즈마 질화 처리하였다.

TiN 박막 조성을 위하여 DC magnetron sputtering법을 사용하여 Ti를 시편에 증착하였다[11]. Ti 삽입층(interlayer)은 TiN 코팅과 H13 사이의 접착력을 향상시키는데 효과적이다[12]. Duplex TiN 코팅과 일반적인 TiN 코팅의 조건은 Table.2와 같다.

코팅된 시험편의 결정구조, 미세구조, 표면경도, 접착성 등을 분석하였다. 결정구조와 미세구조를 관찰하기 위해서 X-ray diffraction (XRD)과 Scanning Electron microscope (SEM)을 이용하였고 기계적 성질인 표면경도를 측정하기 위해 비커스 미소 경도계를 사용하였다. TiN 코팅층과 AISI H13 재료사이의 접착력은 전형적인 스크래치 접착

성 시험기(VTT 스크래치 시험기)를 사용하였다.

Table 2. Parameters for the duplex TiN coating, TiN coating

Process pressure(Pa)	2.0×10^{-1}
Process time(min)	60
acceleration voltage(KeV)	1.0~2.0
discharge current(mA)	0.1
Temperature(°C)	500~530

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1. 미소 구조

플라즈마 질화한 후의 H13 시편의 일반적 광학 현미경 사진이 Fig.4에 보여진다. diffusion zone이 질화된 시편의 현미경사진에서 확실하게 보인다. diffusion zone에서 훨씬 떨어진 미소구조는 Fig.5에서 보이는 질화 전의 샘플과 같다.

관찰된 중심부의 안정성은 템퍼링 온도보다 2~30℃ 더 낮은 플라즈마 질화 온도의 선택 때문이다. 이 경우 깊이는 표면층의 두께 측정에 의해 결정된다. SEM을 통하여 질화된 층의 최상층부에 있는 compound layer의 존재와 그것의 두께에 관한 추가적인 정보를 얻을 수 있고, 또한 compound layer와 diffusion zone의 구멍 상태를 알 수 있다. 온도와 시간 모두 compound layer층의 성장과 깊이에 영향을 준다. 530℃에서 12, 24시간 동안 플라즈마 질화한 후의 H13 SEM 사진이 Fig.6에 있다. 질화 시간이 12시간에서 24시간으로 길어지면 compound layer의 두께도 2~3 μm 에서 10~20 μm 로 두꺼워진다. Fig. 6에서 연결되지 않은 구멍이 compound layer에 존재한다. 530℃에서 큰 compound layer의 두께는 많은 기공 특징과 관련된다. 질화층에서 어떤 부분은 또한 표면을 따라 기공 움푹임의 길이 보여진다.

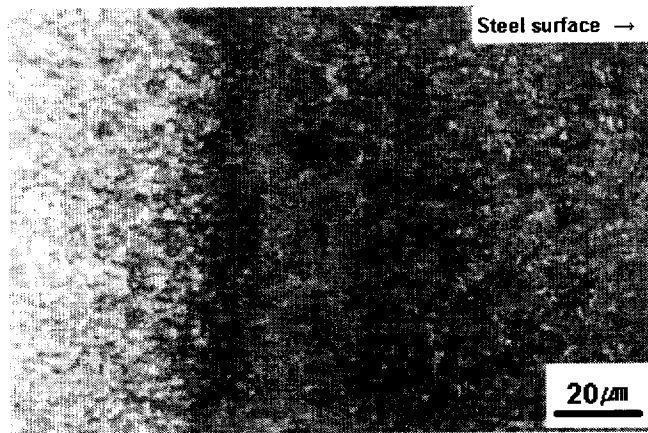


Fig. 4. Typical optical micrographs of cross-sections of AISI H13 hardened, tempered and plasma-nitrided for 12 h at 530 C

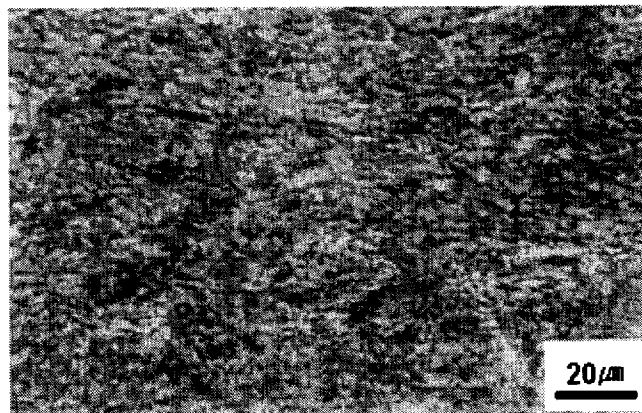
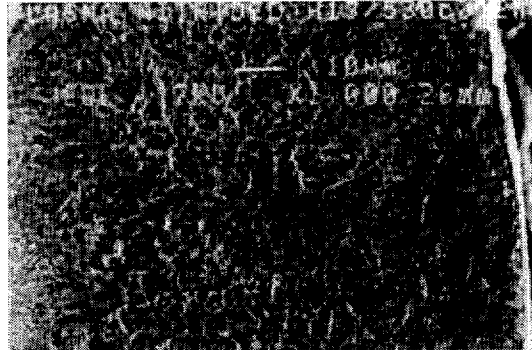
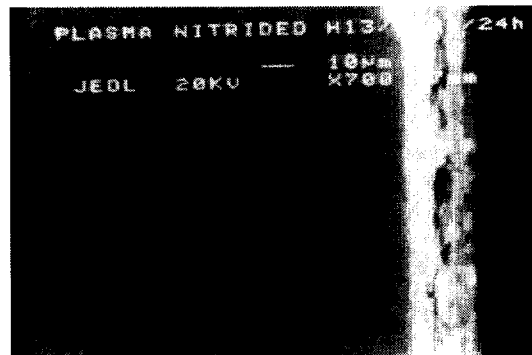


Fig. 5. Optical micrographs of hardened and tempered AISI H13



(a)



(b)

Fig. 6. SEM (secondary electron) micrographs of H13 steel after plasma-nitriding at 530 C for different durations showing porosity at (a) 12 hr and (b) 24 hr.

4.2. 표면 경도

Fig. 7은 530℃에서 6시간, 12시간, 24시간동안 플라즈마 질화 처리시 시편내부의 깊이변화에 따른 경도의 변화를 측정한 것이다. 표면경도는 Knoop indenter를 갖춘 비커스 미소 경도시험기로 측정되었다. 질화시간이 길어짐에 따라 표면경도는 증가하였고, 확산층의 깊이는 깊어지는 것으로 나타났다. 특히 24시간동안 플라즈마 질화 처리한 시편의 표면 경도값은 1400 Hv이상의 높은 값으로써 모재의 경도값의 약 3배의 크기를 나타낸다. 이는 표면에서의 질소가 시편 내부로 확산되기에 충분한 시간이 주어질수록 그 확산층의 형성이 보다 유리하여 전체 질화층의 깊이가 깊어진다고 볼 수 있다. 하지만 과도한 처리시간은 표면에 분포하는 질화의 확산을 많이 허용하게 되어 오히려 경도값이 감소하는 경향을 나타내기도 하였다. 또한, 질화처리시간이 증가할수록 질화 깊이에 따른 경도값의 기울기가 완만해지는 경향을 보였는데 이것 역시 질소가 내부로 확산되는 충분한 시간이 주어진 것으로서 설명될 수 있다.

Fig. 8은 Fig. 7에 나타내어진 시험편의 질소 성분 분포도이다. 플라즈마 질화 처리 시간이 증가할수록 시험편의 질소 성분 역시 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 질소가 시편속으로 확산된 깊이 역시 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 7 과 Fig.8에서 표면 경도와 질화된 강의 질소 성분의 그래프 모양이 매우 유사하다는 것을 알수 있다. 질소 성분이 많이 분포 되어 있는 곳은 높은 경도값을 나타내고 반대로 낮은 질소 성분의 분포를 보이는 곳은 낮은 표면 경도값을 나타내고 있다. 따라서 질화된 강의 질소 성분이 시험편의 표면 경도를 결정짓는 중요한 요소라고 사료된다.

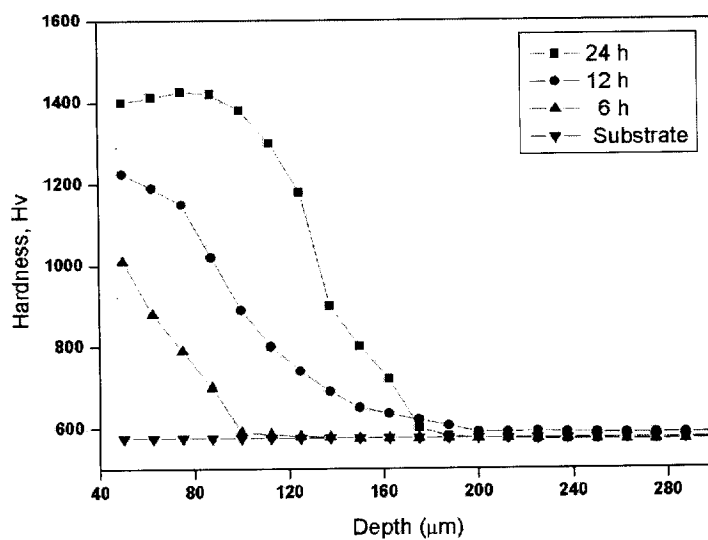


Fig. 7 Microhardness profiles of AISI H13 steel after plasma nitriding at 530°C for untreated, 6, 12 and 24h

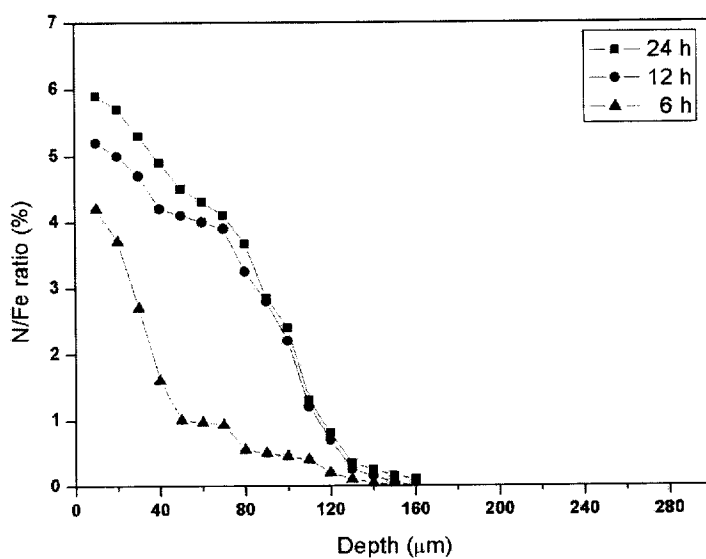


Fig. 8 Nitrogen concentration distribution of the nitrided AISI H13

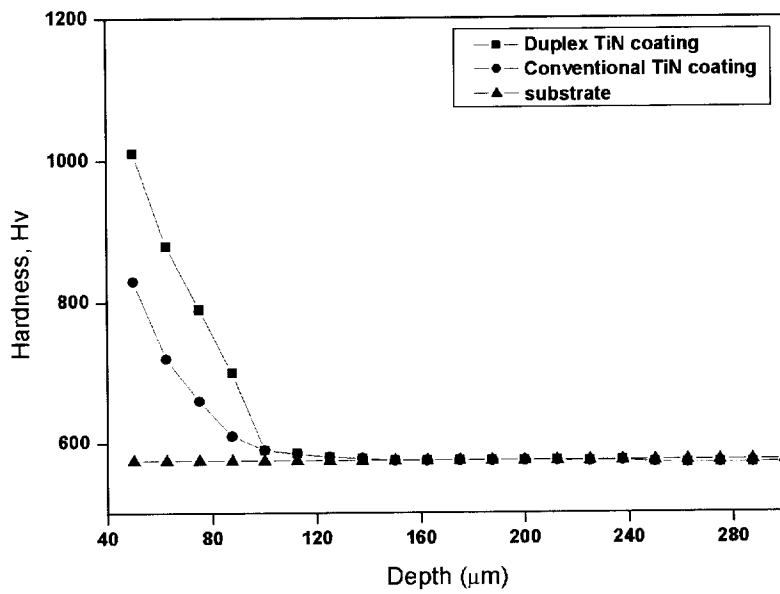


Fig. 9 Microhardness profiles of untreated AISI H13 steel, TiN coating and duplex TiN coating

Fig. 9는 Duplex TiN 코팅과 일반 TiN 코팅의 표면경도를 나타낸 것이다. TiN 코팅된 시험편이 모재보다 높은 경도값을 나타내었고, Duplex TiN 코팅이 일반 TiN 코팅보다 우수한 표면경도를 나타내었다. 이는 Duplex TiN 코팅 공정 중에서도 플라즈마 질화가 표면경도 향상에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 따라서 Duplex TiN 코팅이 일반 TiN 코팅보다 우수한 표면경도를 나타내고 있다.

4.3. Thickness

질화층의 미소구조는 Fig.10 에 보여진다. 그림에서 약 $10\mu\text{m}$ 두께의 white layer를 포함하고 질화하는 동안 생성된다. white layer는 마모 테스트를 위해 표면으로부터 기계적으로 제거된다. diffusion zone의 경도와 깊이는 처리 시간과 온도, 재료 성분과 함께 처리 시간과 온도와 같은 질화 변수에 의존한다. Fig.10 에서 그것은 입자 경계에서 침전한다. 이런 침전은 고용체로부터 Cr을 제거하여 재료의 경화능력을 감소시킨다.

4.4. 질화된 시편의 상(phase) 분석

플라즈마 질화는 글로우 방전 상태에서 질소혼합가스가 이온화되며, 질소이온은 전자기장을 통과하면서 가속하여 음극인 재료의 표면에 충돌하게 된다. 이와같이 이온이 충돌하여 재료의 표면에 존재하는 산화물과 오염물질과 같이 확산에 방해가 되는 물질이 소거되는 청결작용이 일어난다. 그리고 이러한 이온들의 충돌이 점차 모여 그 운동에너지에 의하여 재료가 가열된다. 철강 재료의 경우 질소의 확산으로 FeN이 형성되지만, FeN은 열역학적으로 불안정한 상태이므로 점차 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{3N}$ 과 $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ 으로 변태하여 질소화합물 층을 이루게 된다. 플라즈마의 처리온도 처리시간 가스조성 및 압력을 적절히 조절하면 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{3N}$ 과 γ ,

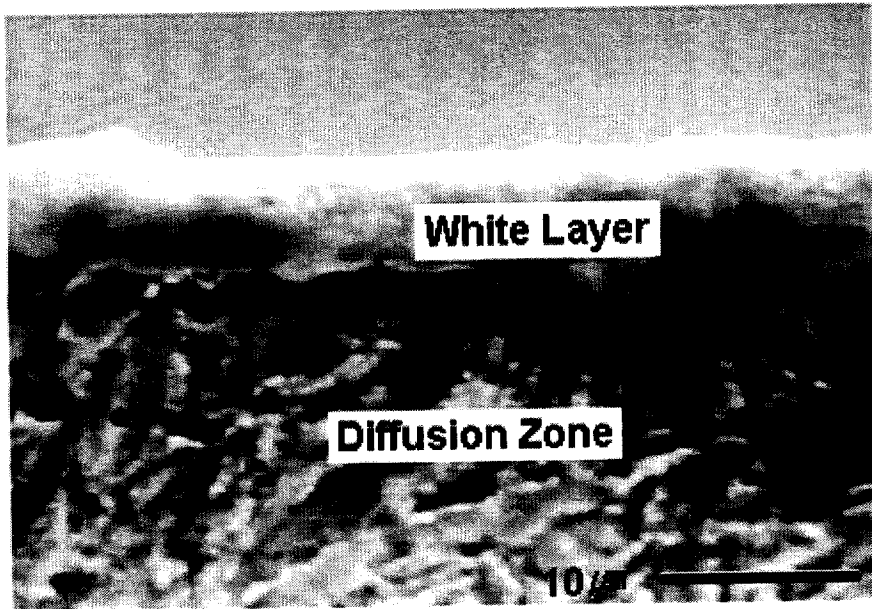


Fig. 10. Microstructure of plasma nitrided H13 steel with white layer'-Fe₄N의 복합화합물층과 확산층

ϵ -Fe₂3N 또는 γ' -Fe₄N의 단일 화합물 층과 확산층, 화합물 층이 없는 확산층의 3가지경우의 표면조직을 얻을 수 있다. Fig. 11은 530℃에서 12시간과 24시간동안 플라즈마 질화한 시편의 XRD 분석 결과이다. XRD 타겟은 Cu-K를 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 주로 고온에서 12시간동안 플라즈마 질화한 시험편은 거의 단상 ϵ -Fe₂3N만이 있는 것에 비해 같은 온도에서 24시간동안 플라즈마 질화한 시험편은 주로 대부분 γ' -Fe₄N이 존재한다. 플라즈마 질화 시간은 AISI H13의 상이 형태를 가지게 만들어 단상이 된다. 질화시간이 짧을수록 ϵ -Fe₂3N상이 나타나고 질화시간이 길어질수록 ϵ -Fe₂3N상과 함께 γ' -Fe₄N상이 나타나는걸 알 수 있다. 더욱이 질화시간의 증가는 ϵ 상에서 질소 성분이 낮아지도록 한다. 그러므로 그것은 H13에서 ϵ -Fe₂3N에서 질소를 방출하게 만들고 γ' -Fe₄N상의 조직을 형성하게 된다. γ' -Fe₄N은 매우 치밀하며 내마모성이 있지만, 그 균질성의 범위가 좁기 때문에 성장두께는 한정되어 있다. ϵ -Fe₂3N은 주철의 내마모성과 내식성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 대부분의 플라즈마질화에서 질화층은 얇은 γ' -Fe₄N층과 함께 0.15~0.25mm의 확산층으로 구성되어 있다. 여기에서 화합물층은 내마모와 내식성을 향상시키는 반면에, 확산층은 피로 특성 특히, 굽힘 피로와 비틀림 피로에 대한 특성을 향상시킨다.

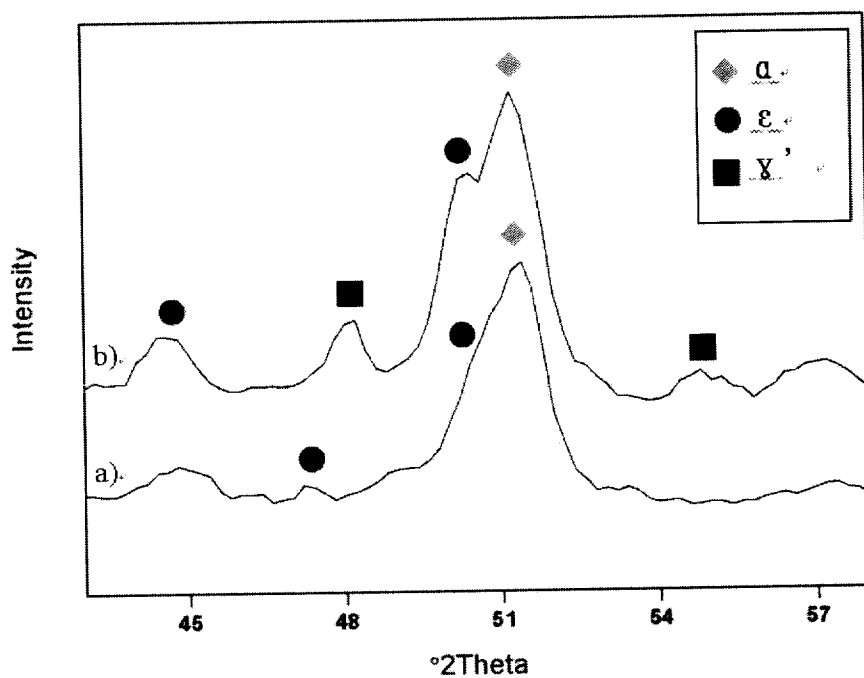


Fig. 11 XRD of plasma nitrided surface
 (a) H13(plasma nitriding 530°C/12h, ϵ),
 (b) H13(plasma nitriding 530°C/24h, $\gamma' + \epsilon$)

4.5. AISI H13과 TiN 코팅 사이의 접착력

Duplex TiN 코팅과 일반 TiN 코팅의 접착특성의 차이를 알아보기 위해 VTT 스크래치 시험기를 통해 모재와 코팅사이의 접착성을 시험하였다. loading rate 는 100N/min, scratching speed는 10mm/min로 diamond tip을 사용하였다. 임계응력의 결정은 acoustic emission을 측정, 분석하는것에 의해서 결정되어 졌다. 임계응력 L_{C1} (cohesive failure)과 L_{C2} (adhesive failure)는 Table.3 에 표시하였다. 여기서 L_{C1} 과 L_{C2} 는 모재와 코팅층의 접착력을 나타내는 척도로서 그 값이 클수록 접착력이 우수한 것을 말한다. Duplex 시험편의 임계응력 L_{C1} 과 L_{C2} 모두 일반 TiN 시험편보다 높다. 특히 duplex 시험편의 L_{C2} 의 증가는 상당히 두드러진다. 플라즈마 질화는 시험편의 부하용량(load carrying capacity)을 향상시키는 중요한 역할을 하므로 결과적으로 Duplex 코팅의 스크래치 저항력은 더 높아진다. 이러한 현상은 시험편이 각각 다른 파손(failure) 구조를 갖는 것으로 사료된다.

Fig. 12는 스크래치 시험한 후의 일반 TiN 코팅 시험편의 표면 사진으로 코팅 안쪽과 스크래치 모서리를 따라 박리(flaking)가 존재한다.

Fig. 13은 스크래치 시험 후의 duplex TiN 코팅 시험편의 표면 사진으로 스크래치를 따라 반원형의 크랙(tensile crack)이 보인다. 두 시험편 모두 Ti 삽입층을 가지고 있다. 따라서 AISI H13과 TiN 코팅 사이의 접착력에서 임계 하중 L_{C1} 과 L_{C2} 에서 관찰되는 차이점은 주로 Ti 삽입층보다는 플라즈마 질화 처리에 의한 것임을 알 수 있다.

Table 3 Critical loads LC1 and LC2

	TiN coating	Duplex TiN coating
$L_{C1}(N)$	25.5	36.6
$CI(95\%)(N)$	[22.3, 28.7]	[34.5, 40.5]
$L_{C2}(N)$	53.1	153.5
$CI(95\%)(N)$	[50.2, 55.8]	[147.1, 157.2]

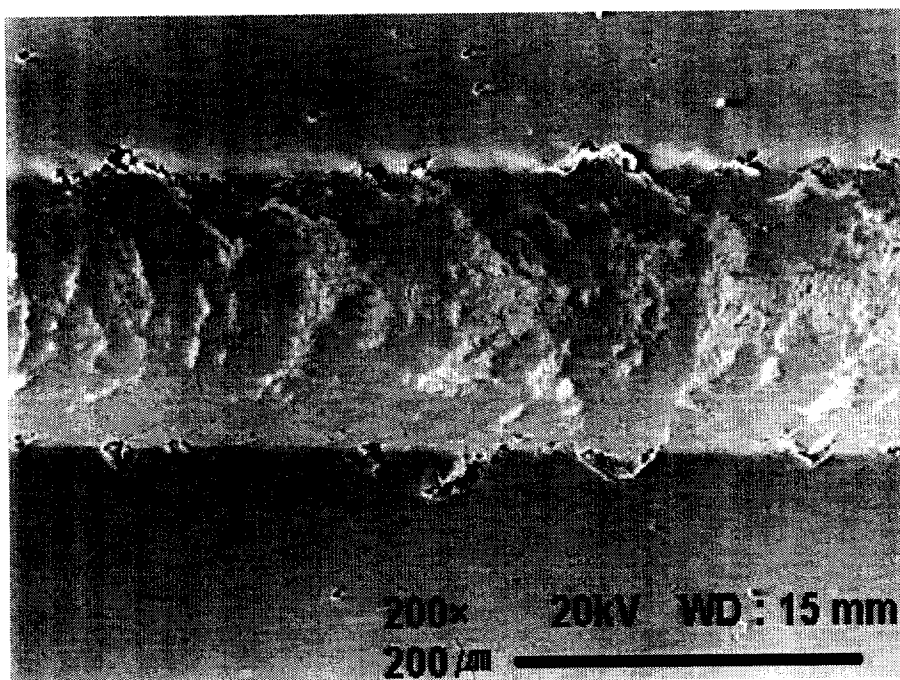


Fig. 12 Micrograph of a scratch in TiN coated sample

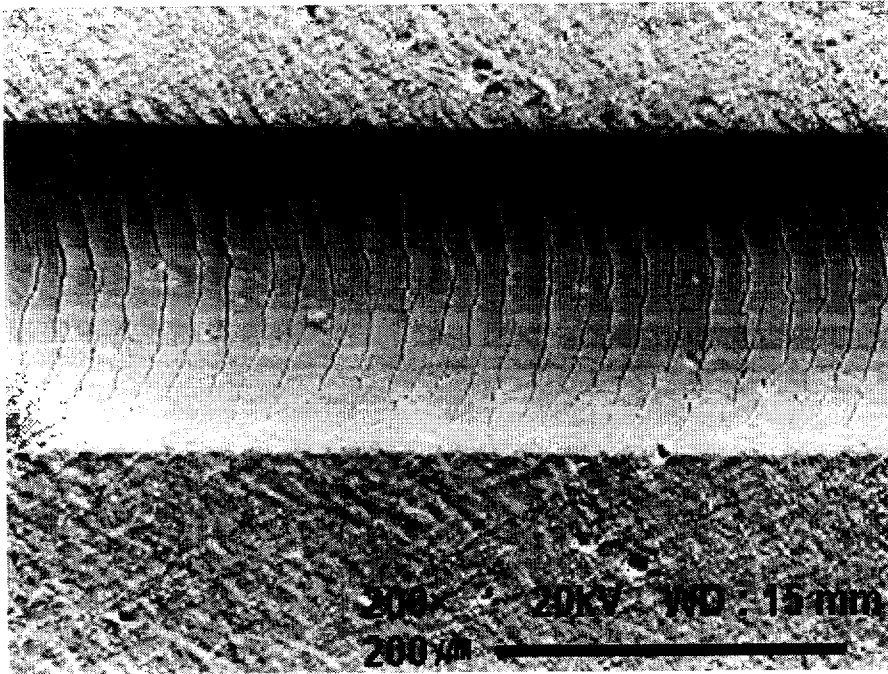


Fig. 13 Micrograph of a scratch in the duplex-coated sample

제 5 장 결 론

일반적인 TiN 코팅과 duplex TiN 코팅의 성능을 비교한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도와 시간 모두 compound layer층의 성장과 깊이에 영향을 준다. 530℃에서 질화 시간이 12시간에서 24시간으로 길어지면 compound layer의 두께도 2~3 μm 에서 10~20 μm 로 두꺼워진다.
2. 플라즈마 질화된 AISI H13의 표면 경도는 확산된 질소 성분과 플라즈마 질화 시간의 증가와 함께 비례적으로 증가된다. 또한 플라즈마 질화처리한 duplex TiN 코팅의 표면경도값이 TiN 코팅의 경도값보다 크다.
3. 플라즈마 질화시간이 짧을수록 AISI H13에서 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 상이 나타나고 질화시간이 길어질수록 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 상이 나타난다. 플라즈마 질화시간의 증가는 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 상에서 질소를 방출하게 만들어 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 상의 조직을 형성하게 된다.
4. 스크래치 테스트에서 L_{C1} 과 L_{C2} 값 모두 TiN coating보다 Duplex TiN coating이 높다. 따라서 플라즈마 질화 처리가 접착력 향상에 직접적인 영향을 준다.

※ 참고문헌

1. B.Navinsek, P.Panjan, I.Urankar, P.Cvahte, F.Gorenjak 2001, Improvement of hot-working processes with PVD coatings and duplex treatment, Surface and Coatings Technology 142-144, pp1148-1154
2. B.Podgornik, 2001, Coated machine elements-fiction or reality?, Surface and Coatings Technology 146-147, pp318-323
3. Do Yon Chang, Sang Yul Lee, Sung-Goon Kang, 1999, Effect of plasma nitriding on the surface properties of the chromium diffusion coating layer in iron-base alloys, Surface and Coatings Technology 116-119, pp391-397
4. J.Musil, J.Vlečk, M.Růžička, 2000, Recent progress in plasma nitriding, Vacuum 59, pp940-951
5. J.C.A.Batista, C.Godoy, A.Matthews, 2002, Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex(single-layerde) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr-N coatings, Tribology International 35, pp363-372
6. J.C.A.Batista, A.Matthews, C.Godoy, 2001, Micro-abrasive wear of PVD duplex and single-layered coatings, Surface and Coatings Technology 142-144, pp1137-1143
7. K.S.Klimek, H.Ahn, I.Seebach, M.Wang, K.-T.Rie, 2003, Duplex process applied for die-casting and forging tools, Surface and Coatings Technology 174-175, pp677-680

8. Jin-Jung Jeong, Bong-Yong Jeong, Myung-Ho Kim, Chongmu Lee, 2002, Characterization of TiN coatings on the plasma nitrided spheroidal graphitic cast iron substrates, Surface and Coatings Technology 150, pp24-30
9. J.C.A.Batista, C.Godoy, V.T.L.Buono, A.Matthews, 2002, Characterisation of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and Cr-N PVD coatings, Materials Science and Engineering A336, pp39-51
10. Boris Navinsek, Peter Panjan, Frank Gorenjak, 2001, Improvement of hot forging manufacturing with PVD and DUPLEX coatings, Surface and Coatings Technology 137, pp255-264
11. Chul-Ho Ok, Won-Kyu Hwang, Kyu-Yong Lee, 2003, Effects of process conditions on the properties of TiN by IBAD, KSME 2003R262, pp102-107
12. B.Buecken, G.Leonhardt, R.Wilberg, K.Hoeck, H.-J.Spies, 1994, Direct combination of plasma nitriding and PVD hard coating by a continuous process, Surface and Coatings Technology 68-69, pp244-248