

터빈 블레이드 재료 표면피복을 위해 제작한 Ion plating 장치 특성

이민구*, 강희수*, 이원종*, 김정수, 김홍희
한국원자력연구소
*한국과학기술원

요 약

원전 steam turbine blade 재료로 사용 중인 stellite 6B 및 400계열 martensitic stainless강의 침식 저항성을 향상시키기 위해 reactive magnetron hot cathode sputter ion plating법을 이용하여 TiN을 코팅하였다. 먼저 hot cathode triode system에 의한 전류-전압 특성을 분석하였고, 증착된 TiN 박막의 상확인 및 우선 방위 변화, 그리고 불순물에 대한 substrate bias의 영향을 확인하였다. 또한 mass spectrometer를 이용하여 반응 챔버내에 존재하는 성분들을 정성적으로 분석하였다.

1. 서론

원자력 발전소의 터빈 블레이드는 증기가 함유하고 있는 습분으로 인하여 심한 침식이 야기되고 있는데, 특히 last stage (보통 8단) blade에서의 습분에 의한 침식 현상은 turbine의 효율성을 떨어뜨리고, 소음, 진동 등을 야기시켜 전체적으로 발전소의 안정성에 영향을 미치고 가동률을 저하를 야기시킨다^[1]. 현재 세계적으로 이러한 침식을 방지 또는 완화시키기 위한 여러 가지 방법들이 강구되고 있는데, 대표적인 대처 방안으로는 설계 변경, 새로운 재료의 개발 및 기존 사용 재료 표면에 코팅을 하여 재료의 수명을 증가시키는 방법들이 있다^[2-4]. 이들 중 가장 효과적이고 경제적인 방법은 재료 표면에 침식에 대한 저항성이 큰 피막을 형성시키는 것이다.

본 연구에서는 현재 일반 산업 분야에서 내마모용 공구 및 부품의 수명 향상을 위해 널리 사용되고 있는 TiN을 터빈 블레이드 재료인 stellite 6B 및 400계열 martensitic stainless강의 표면에 코팅하기 위하여 reactive magnetron hot cathode sputter ion plating 장치를 설계 제작하여 예비 실험을 수행하였다. 먼저 제작된 장치의 특성을 알아보기 위해 hot cathode triode system에 의한 전류-전압 특성을 분석하고, mass spectrometer를 이용하여 증착조건에 따른 반응챔버내의 성분 확인 및 성분 변화를 조사하였다. 또한 증착조건에 따라 증착박막의 상확인 및 우선 방위 변화, 그리고 박막의 성분 등을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 설계 제작한 장치는 Fig. 1에 나타난 바와 같이, 2개의 타겟(target) gun과 power supply system, hot filament electrode와 anode, substrate, pumping system 그리고 load lock system으로 이루어져 있다. 타겟 gun의 위치는 가변적으로 10cm정도 이동 가능하게 제작하였으며, 각 gun은 surface normal과 30°를 유지하도록 하였고, 타겟 gun내에는 electron collision에 의한 이온화율을 향상시키기 위해 4500 gauss 정도로 착자된 magnet를 장착하였다. 본 장치에서는 플라즈마의 이온화율 향상과 이온화율의 독립적인 조절을 목적으로 hot cathode triode

system을 설치하였다. Hot cathode의 filament재질은 보통 난용 금속인 Mo, W, Ta등이 이용 가능하나, 다른 재질에 비해 일함수가 낮고 잡음 특성이 우수한 Ta wire를 이용하였고, anode의 재질은 stainless steel로 하였다.

본 실험에서 사용한 시편은 stellite 6B와 400 계열 martensitic stainless 강으로서 sand paper 와 Al₂O₃ 분말을 이용하여 미세 연마한 후 아세톤과 에틸알콜 용액에서 초음파 세척을 행하고, load lock system을 이용하여 챔버내에 장입하였다. Base pressure는 5×10^{-7} torr 이하로 유지하였고, 시편 표면에 형성된 oxide나 오염 층을 제거하기 위해 Ar(2.0×10^{-2} torr) 분위기 하에서 약 10 분간 substrate sputter cleaning을 실시한 후, 타겟 표면에 형성된 산화막 제거를 위해 target sputter cleaning을 5분간 실시하였다. TiN의 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Deposition conditions of TiN.

parameter \ type	D.C sputtering	R.F sputtering
total pressure	6mtorr	6mtorr
target power	0.4A constant current(-300V~-350V)	180W
specimen temperature	500℃	500℃
filament current	40~50A	NO
anode voltage	+50V	NO
N ₂ /Ar ratio	1/20~3/10	1/10, 3/10, 5/10
substrate bias	0V or -200V	0V or -200V

증착된 TiN 박막의 성분은 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 분석하였고, 박막의 상확인 및 우선방위 변화는 X-ray diffractometer를 이용하여 분석하였다. 그리고 반응 챔버내의 성분 분석은 VG Instrument社의 SX300 mass spectrometer를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. hot cathode triode discharge의 I-V 특성

Fig. 2는 Ar 6mtorr 분위기 하에서 filament current를 35A, 40A, 45A로 각각 유지하였을 때, hot cathode discharge의 I-V 특성을 나타낸다. Filament current가 30A 이하일 때는 열전자를 발생시키기에 충분한 온도로 가열되지 못하여 anode에 인가된 전압에 관계없이 plasma가 형성되지 않았고, filament current가 55A 이상에서는 anode에 흐르는 current가 일정한 값을 갖지 못하고 상당한 유동(fluctuation)을 나타냈다. Fig.2에서 볼 수 있듯이 각 filament current에서 anode voltage를 증가시키에 따라 current가 어느 순간 급격히 증가하는 문턱(threshold)성향을 관찰할 수 있다. 이러한 threshold voltage는 plasma가 형성되기 위한 최소한의 전압으로서 기체 압력이나 filament current에 따라 다르다^[5]. 본 test에서는 filament current가 45A일 때 약 100V 정도의 값을 나타내었다. 일단 plasma가 형성된 후에는 threshold voltage값 이상으로 증가해도 current는 점차 포화되는 양상을 나타내었다. 이것은 전자들의 가속 전압이 점점 증가함에 따라서 초기에는 전자들의 충돌에 의한 Ar의 ionization cross-section이 급격히 증가하다가, 어느 일정 전압 이상에서는 거의 비슷한 값을 갖고, 따라서 전자들에 의한 이온화율은 포화되기 때문으로 분석된다. Richadson-Dushman의 식^[6]에 의하면 filament 온도와 emission current는 지수 함수적

비례 관계에 있으므로 filament current가 35A, 40A, 45A로 증가함에 따라서 anode에 흐르는 current의 증가 경향과 거의 일치한다고 볼 수 있다. Fig. 3에는 타겟에 D.C -300V를 인가하여 D.C plasma를 형성시켰을 때 각 hot cathode filament current에 따른 hot cathode discharge의 I-V 특성을 나타내었다. Fig. 2에서와는 달리 30A의 낮은 filament current에서도 안정한 plasma가 형성되었고, 특히 이 경우 threshold voltage는 25~45A로서 앞의 경우에 비해 현저히 낮은 값을 나타내었다. 이것은 타겟의 D.C plasma내에 발생된 electron들이 추가로 공급되어 hot cathode discharge의 형성이 용이해졌음을 나타낸다. Fig. 4는 filament current를 40A, 45A, 50A로 변화시켰을 때, substrate bias변화에 따라 substrate에 흐르는 current를 측정된 결과이다. 이때 조건은 타겟에 D.C -300V를 인가하고 anode를 +200V로 일정하게 유지했을 때이다. Test결과 substrate bias가 -1000V까지도 안정한 plasma 상태가 유지되었고 filament current가 증가함에 따라, 그리고 substrate bias가 증가함에 따라 substrate에 흐르는 ion current는 증가함을 관찰할 수 있었다.

3-2. Mass spectrometer를 이용한 반응 챔버 내부의 가스 성분 분석

Fig. 5는 total pressure를 6mtorr, 온도를 500℃로 일정하게 유지하고, 타겟에 R.F 180W를 인가하여 plasma를 형성시켰을 때, N₂/Ar 비의 변화에 따른 각 성분의 partial pressure를 나타낸 결과이다. N₂/Ar 비가 증가함에 따라서 N₂⁺양은 증가하는데 반해 Ar⁺의 양은 감소하는 경향을 보인다. 이는 전체 압력이 일정하기 때문에 N₂의 입자수가 증가함에 따라 상대적으로 Ar의 입자수가 감소하기 때문이다. 또한 불순물로서는 H₂O를 제외하고는 그 양이 매우 적은 것으로 나타났고, 이러한 경향은 N₂/Ar비의 변화에 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. Fig. 6은 N₂/Ar 비를 1/10, 온도를 500℃로 일정하게 유지하고 R.F power를 60W에서 210W까지 변화시켰을 때, 반응 챔버 내부의 성분 변화를 나타낸 결과인데, Ar⁺을 비롯한 다른 성분들의 양은 거의 일정한 것으로 나타났고 오직 N₂⁺만이 power증가에 따라 점차로 감소함을 볼 수 있었다. 이는 챔버내로 주입되는 N₂와 Ar의 양이 일정한 상태에서 반응 기체인 N₂가 TiN의 형성 반응에 소모되고 있고, power증가에 따라 반응에 참여하는 N₂의 양이 증가하기 때문이다. Fig. 7은 전체 압력이 6mtorr, N₂/Ar비가 1/10, 온도가 500℃, R.F 180W인 조건에서 실제로 증착을 수행하면서 시간 경과에 따른 챔버 내부의 성분 변화를 나타낸 그림이다. 주된 불순물인 H₂O⁺(mass 18)는 증착 시간이 지남에 따라 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 시간이 지남에 따라 pumping 및 baking 효과 또는 일부 Ti와의 반응에 의해 그 양이 점점 감소하는 것으로 분석된다. HO⁺(mass 17)도 실험이 진행됨에 따라 그 양이 점점 감소했는데, 이는 H₂O⁺와 같은 경향으로 H₂O가 H-O의 결합을 끊고 분해된 HO⁺ ion이 detect된 것으로 분석된다. 역시 O⁺(mass 16)도 H₂O⁺와 마찬가지로 감소 경향을 나타냈으며 detect된 O⁺의 양은 매우 미소하였다. 이것은 H₂O가 HO로 분해된 후 다시 H-O결합을 끊고 O⁺가 detect된 것으로 그 양이 매우 미소한 것은 결합을 끊고 O⁺가 생성되는데 H₂O나 HO⁺에 비해 상대적으로 많은 에너지가 필요하기 때문인 것으로 분석된다. 또한 mass 32(O₂)의 경우, 거의 detect되지 않는 것으로 나타나므로 결국 반응에 참여하는 불순물로서의 oxygen은 leak에 의한 것이 아니라 챔버내에 함유된 H₂O(water vapor)에 의한 것으로 분석된다.

3-3. 증착된 TiN 박막의 특성

가. 증착 박막의 상확인 및 우선방위

Fig. 8는 D.C sputtering을 이용하여 증착한 박막을 XRD로 분석한 결과이다. 증착조건은 시편 온도를 500℃, substrate bias를 -200V, 증착시간을 120min으로 일정하게 유지하고, N₂/Ar 비를 각각 1/14, 1/10, 2/10, 3/10으로 변화시켰다. 분석결과 TiN 단상만이 형성되었음을 확인 시켜 주는 (111), (200), (220) peak들이 관찰되었다. 특히 N₂/Ar비가 3/10일때는 (200)우선방위가 강하게

나타나다가 2/10로 감소함에 따라 (111) peak의 intensity가 점점 증가하기 시작하였고, 1/10, 1/14로 더욱 감소함에 따라서 (111) peak의 우선 방위가 강하게 나타났다. 증착박막의 우선 방위는 증착조건에 따라 매우 민감하기 때문에 문헌에 의한 보고도 다양하다. Valvoda^[7] 등은 N₂ 분압이 증가할수록 (200) 우선방위를 나타낸다고 보고하였고, Rickerby^[8] 등은 stainless강 위에 TiN 증착시 초기에는 (200) texture로 자라다가 두께가 증가함에 따라 (111) texture로 성장하는 경향을 보인다고 보고하였다. 이 외에도 Stanislav^[9] 등은 substrate bias에 따른 연구를 통해 ion current density가 증가함에 따라 (111)에서 (200) texture로 변화하였다고 보고한 반면, Kobayashi^[10] 등은 오히려 bias 증가에 따라 (111)에서 (220) texture로 변화하였다고 보고하였다.

나. 증착박막의 성분분석

D.C sputtering법을 이용하여 TiN박막을 증착한 경우에는 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 박막내의 불순물로서 C와 O가 검출되었다. Bias가 0V 일 때, N₂/Ar 비가 1/12인 경우에 비해 3/10인 경우 C와 O의 양이 더욱 감소한 것은 반응가스인 N₂의 양이 많아짐에 따라 상대적으로 불순물들이 반응에 참여하는 기여도가 감소했기 때문으로 판단된다. 그러나 bias를 -200V 가해주었을 경우 C와 O의 양은 현저히 감소하였다. 이것은 Ar⁺ ion이나 energetic neutrals의 bombarding으로 인해 상대적으로 약하게 결합되어 있는 C와 O를 re-sputtering하며 제거하였기 때문으로 분석되며, R.F sputtering으로 TiN박막을 증착할 경우에도 bias가 인가된 경우, 박막내 존재하는 불순물인 O의 양은 현저히 감소한 것을 관찰할 수 있었다.

4. 요약

아직 증착된 TiN 박막에 대한 기계적 특성이나 침식 특성에 대한 실험결과와는 없으나, 본 연구에서 설계, 제작한 장치를 가지고 원하는 특성의 박막을 형성시킬 수 있을 것으로 판단된다. 본 예비실험에 의하면 hot cathode triode discharge에 의한 I-V test 결과, 안정한 discharge 형성을 위한 filament current와 anode voltage 등의 조건을 파악할 수 있었고, TiN박막의 oxygen source는 leak이 아니라 H₂O(water vapor) 임을 확인할 수 있었다. 또한 N₂/Ar비가 감소함에 따라 우선방위가 (200)에서 (111)로 변함을 관찰할 수 있었고, substrate bias가 인가된 경우 C나 O와 같은 불순물들이 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 토대로 좀더 다양한 증착조건에 의한 변화와 좀 더 정확한 원인 규명, 그리고 증착박막의 기계적 특성 및 침식 특성에 대한 연구가 앞으로 계속 수행될 것이다.

참고문헌

- [1] 김준구 외 3, 원전 2차 계통 부품의 안정성 평가 기술 연구 (1991) pp.141
- [2] D. S. Rickerby and P. J. Burnett, Surf. Coat. Technol., 33 (1987) 191
- [3] D. S. Rickerby and P. J. Burnett, J. Mater. Sci., 23 (1988) 2429
- [4] J. A. Sue and H. H. Troue, Surf. Coat. Technol., 49 (1991) 31
- [5] 박철웅, Korean Applied Physics, Vol. 6, No.1, (1993) pp. 15~20
- [6] B. Chapman, Glow Discharge Processes, Sputtering and Plasma Etching, Wiley International Ltd, New York, (1980) pp. 106
- [7] V. Valvoda, R. Kuzal and R. Cerny, Thin Solid Films, 156 (1988) 53
- [8] D. S. Rickerby, A. H. Jones and B. A. Bellamy, Surf. Coat. Technol., 37 (1989) 111
- [9] J. Stanislav, J. Sikac and M. Cermak, Thin Solid Films, 191 (1990) 255
- [10] M. Kobayashi and Y. Doi, Thin Solid Films, 54 (1978) 67

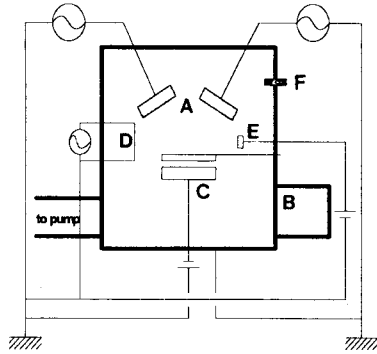


Fig. 1. Schematic diagram of reactive magnetron hot cathode sputter ion plating apparatus for TiN ; (A) target (B) load lock system (C) substrate (D) hot filament cathode (E) anode (F) gas inlet.

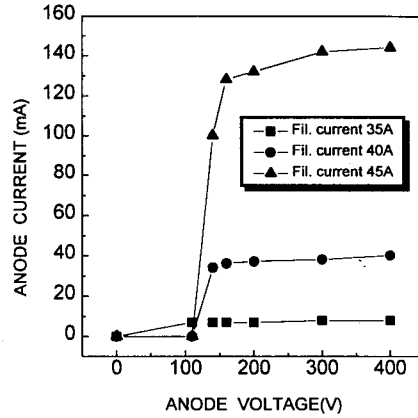


Fig. 2. Anode voltage vs. anode current for various filament current in 6mtorr Ar environment for the hot cathode triode discharge system.

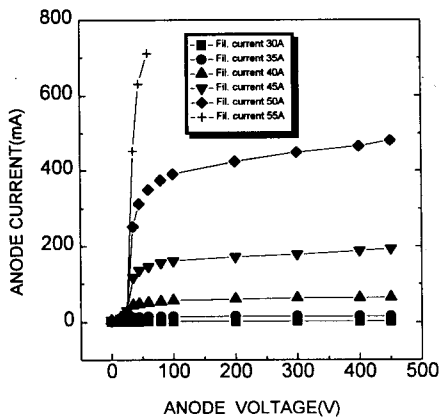


Fig. 3. Anode voltage vs. anode current for various filament current in 6mtorr Ar environment for the hot cathode triode discharge system; target power = D.C -300V.

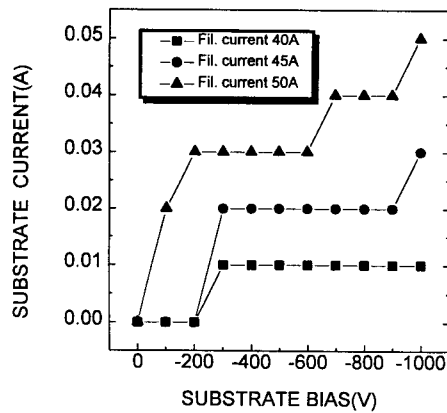


Fig. 4. Substrate voltage vs. substrate current for various filament current in 6mtorr Ar environment for the hot cathode triode discharge system; target power = D.C -300V, anode voltage = +200V.

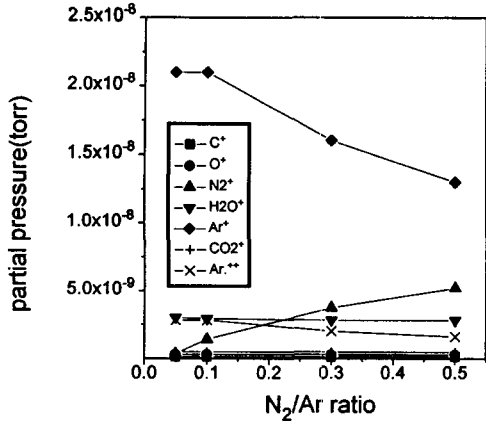


Fig. 5. Plasma 형성시 N₂/Ar 변화에 따른 반응 chamber 내부의 성분 변화.

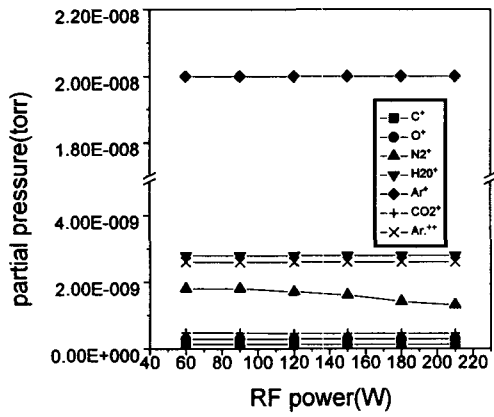


Fig. 6. R.F power 변화에 따른 반응 chamber 내부의 성분 변화.

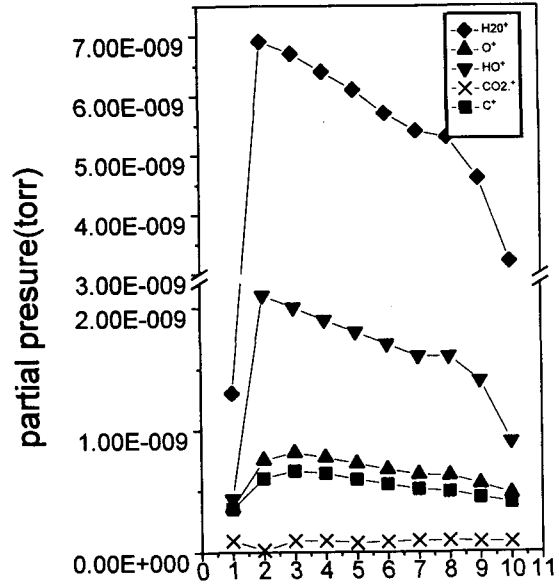


Fig. 7. 중좌실험 전후와 진행과정중의 반응 chamber 내부의 성분 변화; 1. mass spec. chamber 내부 2. 실험전 3. 0min. 4. 10min.후 5. 20min 후 6. 36min.후 7. 50min.후 8. 60min.후 9. 실험후 10. mass spec. chamber 내부.

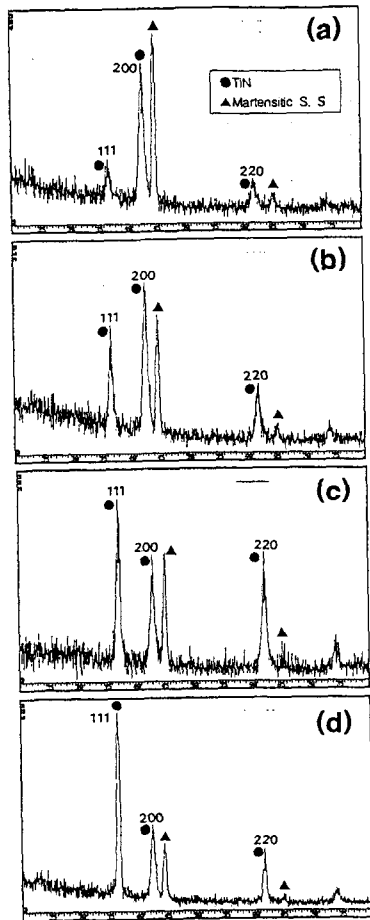


Fig. 8. XRD patterns of TiN films deposited at 500 °C with the variation of N_2/Ar ratio: (a) $N_2/Ar=3/10$, (b) $N_2/Ar=2/10$, (c) $N_2/Ar=1/10$ and (d) $N_2/Ar=1/14$.

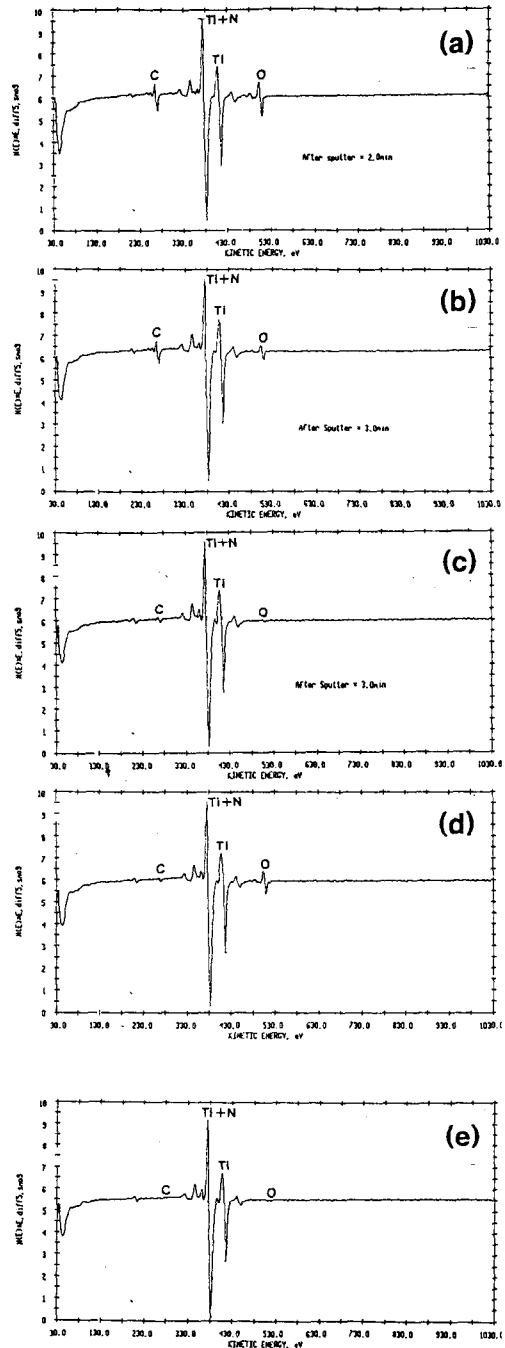


Fig. 9. AES spectra of TiN films deposited at 500 °C: (a) D.C=-300V $N_2/Ar=1/12$ bias=0V (b) D.C=-300V $N_2/Ar=3/10$ bias=0V (c) D.C=-300V $N_2/Ar=3/10$ bias=-200V (d) R.F=180W $N_2/Ar=3/10$ bias=0V and (e) R.F=180W $N_2/Ar=3/10$ bias=-200V.