

MO-PACVD 및 복합 플라즈마 공정에 의한 내마모 내식성 코팅

**Wear and corrosion resistant coatings
by MO-PACVD and dual plasma processes**

울산대학교 재료금속공학부 1)김선규

최근 산업이 고속도화, 고능률화 및 고정밀화의 추세로 발전함에 따라 우수한 내마모성, 인성, 고온 안정성 및 내구성을 갖는 공구 및 금형을 요구하게 되었다. 그러나 이와같은 성질들은 어떤 단일 재료에서는 얻을 수 없으며 적당한 기판공구나 금형위에 내마모성 보호피막을 coating함으로 비교적 저렴하게 얻을 수 있다.

화학증착법으로 TiC, TiN등을 증착시킬때에는 1000°C정도의 반응온도가 필요하며 이러한 증착온도는 모재가 초경합금일때는 문제가 안되나 강재일 경우 모재의 연화와 칫수변화의 문제를 야기시킨다. 최근에는 플라즈마를 사용하여 증착반응온도를 550°C 이하로 낮추는 플라즈마 화학 증착법(PACVD)이 대두되고 있다. 그러나 이 방법에서는 증착하려는 금속원소가 $TiCl_4$ 의 형태로 공급되고 있으므로 생성된 층이 염소를 포함하고 있다. 이 층에 잔존하는 염소는 층의 기계적 성질을 저하시키고 층내의 stress를 유발시킨다. 또한 HCl가스의 생성으로 인하여 펌프 및 장비의 부식이 촉진된다. 이러한 결점을 극복하기 위하여 금속유기화합물 전구체(metallo-organic precursor)로 $TiCl_4$ 를 대체하고자 하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며 본 연구실에서 이에 대하여 연구한 결과를 소개하고자 한다.

diethylamino titanium을 전구체로 사용하여 H_2 , N_2 , Ar분위기하에서 pulsed d.c.를 사용하는 MO-PACVD에 의하여 150~250°C의 저온에서 Al 2024 기판에 TiCN층 형성을 하였다. 전구체 증발온도는 74~78°C의 온도범위어야 하며 고경도의 코팅층은 54% duty, 14.2kHz, 450V의 조건에서 얻어졌으며 duty, 주파수, 전압이 증가함에 따라 경도는 저하되었다. 이때의 표면 morphology를 SEM으로 조사한바 dome structure가 크게 빨달되었음을 알 수 있었다. 본 실험의 온도 범위내에서 얻은 TiCN 증착반응의 활성화에너지는 7.5Kcal/mol이었다. 증착된 TiCN층은 우수한 내마모성을 나타내었으며 스크래치테스트 결과 17N의 임계하중을 나타내었다. 본 연구에서 변화시킨 duty, 주파수, 전압의 범위에서는 층의 밀착력은 크게 변화하지 않았다.

titanium isopropoxide를 전구체로 사용하여 H_2 , N_2 분위기하에서 d.c.를 사용하는 MO-PACVD에 의하여 Ti(NCO) 코팅층을 SKD11, SKD61, SKH9 공구강에 형성시키는 공정을 개발하였다. 최적의 Ti(NCO) 코팅층을 얻기 위해 유입전구체 부피%의 양

은 증착압력의 5%를 넘지 않아야 되고 수소와 질소 가스비가 1:1일 때 가장 높은 코팅층의 경도값을 나타내었다. 수소와 질소 가스비가 3:7일 때 TiFeCr(NCO)의 복합코팅층이 형성됨을 알 수 있었고 500°C의 증착온도에서 얻은 Ti(NCO) 코팅층이 높은 경도값과 좋은 내식성을 나타내었다. 또한 이와같은 Ti(NCO) 코팅공정과 본 실험실에서 개발한 확산층만 형성시키는 plasma nitriding 공정을 결합하여 복합코팅층을 형성하였는데 이 복합코팅층은 고경도와 우수한 내마모성, 내식성 뿐만 아니라 100N 이상의 뛰어난 밀착력을 나타내었다.

현재 많이 사용되고 있는 PVD법은 step coverage가 좋지 않은 점과 cost intensive process라는 단점이 있다. MO-PACVD법은 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법으로서 앞으로 지속적인 도전이 요구되는 분야이다.