

## Penetration behavior by carbon potential in laser-carburized TiZrN coatings

Byunghyun Lee<sup>\*,\*\*</sup>, Taewoo Kim<sup>\*\*\*</sup>, Eunpyo Hong<sup>\*\*\*</sup>, Seonghoon Kim<sup>\*\*\*</sup> and Heesoo Lee<sup>\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Korea Evaluation Institute of Industrial Technology, Seoul 60152, Korea

<sup>\*\*</sup>Graduate School of convergence Science, Pusan National University, Busan 46241, Korea

<sup>\*\*\*</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received August 11, 2021)

(Revised November 1, 2021)

(Accepted November 2, 2021)

**Abstract** Penetration depth and compressive residual stress of laser-carburized TiZrN coating by thickness of carbon paste were investigated in terms of carbon potential. The carbon paste was covered with a thickness of 1.1 mm using screen printing, and applied to a thickness of 0.4 mm using spin coating, and laser carburization was performed under the same conditions. As the thickness of carbon paste increased, the diffraction pattern of the laser-carburized TiZrN coating shifted to a lower angle, indicating solid solution strengthening and lattice distortion. For microstructure analysis using TEM, the defects and carbon concentration of the laser-carburized TiZrN coating increased as the carbon paste was thicker. It indicated that the variation of the carbon potential corresponds to the change in the paste thickness. In XPS depth profile analysis, high concentration of carbon and formation of carbide were observed in laser-carburized TiZrN coating with thick carbon paste. It revealed that the carbon concentration on the surface and carbon potential were changed by the thickness control of carbon paste. The compressive residual stress increased from 3.67 GPa to 4.58 GPa by the variation of carbon concentration.

**Key words** Laser-carburized TiZrN, Paste thickness, Carbon potential, Penetration depth, Compressive stress

## TiZrN 코팅의 레이저 침탄에서 탄소 포텐셜에 따른 침입 거동

이병현<sup>\*,\*\*</sup>, 김태우<sup>\*\*\*</sup>, 홍은표<sup>\*\*\*</sup>, 김성훈<sup>\*\*\*</sup>, 이희수<sup>\*\*\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국산업기술평가관리원, 서울, 60152

<sup>\*\*</sup>부산대학교 융합학부, 부산, 46241

<sup>\*\*\*</sup>부산대학교 재료공학과, 부산, 46241

(2021년 8월 11일 접수)

(2021년 11월 1일 심사완료)

(2021년 11월 2일 게재확정)

**요약** Laser-carburized TiZrN 코팅의 침탄 공정에서 탄소 페이스트 두께에 따른 탄소의 침투 깊이 및 압축잔류응력 변화를 탄소 포텐셜 측면으로 비교·고찰하였다. 스크린 프린팅과 스핀 코팅 방법을 이용하여 각각 1.1 mm와 0.4 mm의 두께로 탄소 페이스트를 도포하고, 동일한 레이저 조사 조건에서 레이저 침탄을 실시하였다. 탄소 페이스트가 두꺼워질수록 침탄된 TiZrN 시료의 회절 패턴이 더 저각으로 이동하였으며, 고용체 강화 및 격자 왜곡의 심화를 나타내었다. TEM을 이용한 미세구조 분석에서도 두꺼운 페이스트로부터 침탄된 TiZrN 내 결정질 결함이 증가하고 높은 탄소 농도를 보였으며, 이는 페이스트 두께가 두꺼워질수록 탄소 포텐셜도 높아짐을 의미하였다. XPS depth profile 분석에서도 두꺼운 페이스트를 통해 침탄된 TiZrN 시료에서 높은 탄소 농도 및 탄화물 형성을 보이면서, 탄소 페이스트 두께 조절에 의해 침탄에서 표면 탄소 농도와 탄소 포텐셜 증가가 일어남을 나타내었다. 아울러, 탄소 농도의 증가는 표면의 압축잔류응력 증가(3.67 GPa에서 4.58 GPa로)에 기여하였음을 확인하였다.

### 1. 서론

기계적, 화학적 스트레스로부터 재료 또는 부품의 표면을 보호하기 위한 목적으로 티타늄계 질화물과 같은

표면 보호 코팅이 널리 이용되어 오고 있다[1-3]. 또한, Zr, Al, Cr 등의 전이금속들을 티타늄계 질화물에 첨가하여 기계적 물성 뿐만 아니라 열적, 화학적 특성을 향상시켜, 가혹한 환경에서도 이용할 수 있는 코팅 소재에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다[4-6]. 아울러, diamond-like carbon(DLC)과 같은 탄소계 코팅도 표면 보호 코

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: heesoo@pusan.ac.kr

팅으로 많이 이용되고 있으며, 티타늄계 질화물의 상대적으로 낮은 마찰공학적 물성을 보완하는 대체재로 사용되고 있다[7,8]. 최근에는 이러한 탄소계 코팅을 보완재로서 티타늄계 질화물 코팅과 접목하고자 하는 시도들이 여러 연구에서 수행되었으며, 표면 개질 기술인 침탄을 응용하는 방법이 대표적이다[9,10].

레이저 침탄은 재료의 표면을 개질하는 일반적인 방법으로 탄소 분위기에서 재료 표면에 레이저를 주사하여 표면에 탄소 원소를 확산시켜 미세조직 및 표면 특성을 개선시킨다[11-13]. 정밀하게 제어된 레이저를 이용하여 국부적으로 용융 및 냉각시킬 수 있어, 피경화재의 표면 손상을 최소화하고 후공정이 없어 경제적인 공정으로 주목받고 있다[14]. 그러나, 주로 흑연분말을 도포한 상태에서 레이저를 조사하는 방식은 고밀도의 레이저로 인한 재료 표면 손상을 일으켰다[15]. 이를 해결하고자 최근에는 탄소 페이스트를 표면에 도포함으로써, 표면에 존재하는 탄소 페이스트가 보호 코팅의 역할을 하여 레이저에 의한 코팅의 열화를 방지할 수 있을 뿐 아니라, 분말보다 용이하게 전체 입열량을 제어할 수 있어 활발히 연구가 진행되고 있다[16]. 이러한 레이저 침탄 공정은 비교적 쉽게 선택적 침탄이 가능하고 범용성이 넓다는 장점을 갖고 있지만, 향상된 경화 깊이, 우수한 표면 특성을 얻기 위해서는 탄소 포텐셜의 최적화가 요구된다[17]. 탄소 페이스트와 레이저를 동시에 이용하는 레이저 침탄 공정에서는 도포되는 탄소 페이스트의 두께에 따라 탄소 포텐셜을 제어할 수 있다.

이전 연구에서 TiZrN 코팅에 탄소 페이스트를 이용한 레이저 침탄에서 탄소 페이스트 도포 방식 별 표면 조도에 따른 열영향부 변화와 경도 간의 관계를 파악하였다. 그 중 딥 코팅으로 도포된 페이스트는 조도가 높고 두껍게 도포되어 침탄량이 매우 낮았다[18]. 이에, 본 연구에서는 표면 조도가 유사한 스핀 코팅과 스크린 프린팅 방법으로 페이스트를 도포함으로써 페이스트 두께에 따른 탄소 포텐셜의 표면 물성에 대한 영향을 연구하여, 최적의 도포 방식 및 두께를 고찰하고자 하였다. 레이저 침탄 공정 후 표면 상변화는 GIXRD로 분석하고, 탄소 원자의 확산 깊이는 TEM-EDS 및 XPS depth profile로 확인하였다. 나노인덴터를 이용하여 압축잔류응력의 변화를 측정함으로써 페이스트 두께의 조절을 통한 탄소 포텐셜의 영향을 제시하였다.

## 2. 실험 방법

모재(stainless steel 304) 위에 RF/DC magnetron sputtering 기기와 titanium zirconium alloy(Ti:Zr = 50:50 wt.%) 타겟을 이용하여 TiZrN 코팅을 증착하였다. 증착

Table 1  
Deposition conditions of RF/DC magnetron sputter for TiZrN coatings

Base pressure (Torr)	$1.0 \times 10^{-5}$
Working pressure (Torr)	$1.0 \times 10^{-2}$
Rotational velocity of substrate (rpm)	15
RF power (W)	200
Ar : N <sub>2</sub> gas ratio (sccm)	5 : 1
Deposition temperature (K)	723
Deposition time (h)	6

Table 2  
Thickness of paste before carburizing process

Method	Thickness (mm)
Spin coating	0.4
Screen printing	1.1

전, 모재의 표면 오염을 에탄올과 초음파 기기를 이용하여 제거하였으며, 코팅층의 증착은 Table 1의 조건 하에 진행되었다.

탄소 페이스트의 경우 흑연 분말( $< 20 \mu\text{m}$ )과 Polyvinylidene fluoride(바인더)이 혼합된 분말에 용매(1-Methyl-2pyrrolidinone)를 투입하며 일정 점도로 제조되었다. 만들어진 carbon paste에 대하여 스핀 코터(ACE-200, DONG AH TRADE CORP.), 스크린 프린터(HSP-12C, HANSUNG SYSTEM, INC.)를 각각 적용하였다. 스핀 코팅의 경우 8000 rpm의 속도로 도포하였다. 도포 방식에 따른 탄소 페이스트의 두께는 마이크로미터(Mitutoyo)를 이용하여 측정하였고, 결과를 Table 2에 나타냈다.

TiZrN 코팅에 탄소를 도포한 후, Nd:YAG pulsed laser ablation system(LSX-213, CERAC Technologies)를 이용하여 레이저를 조사하였다. 레이저는 213 nm의 파장, 10 Hz의 주파수로 조사되었으며, 레이저 침탄 후, 표면에 남아있는 탄소 페이스트는 초음파와 아세톤, 에탄올 등을 이용하여 세척하였다. 스크린 프린팅으로 상대적으로 두껍게 도포된 후 레이저 침탄 공정이 진행된 TiZrN 코팅을 Thick C-TiZrN으로 표기하며, 스핀 코팅으로 얇게 도포된 후 침탄 공정이 진행된 TiZrN 코팅을 Thin C-TiZrN 코팅으로 표기한다. 침탄 공정이 진행 전후, TiZrN 코팅의 결정학적 분석은 X-ray diffractometer(Ultima IV, Rigaku) with Cu K $\alpha$ 를 이용하여, 표면에 민감한 Grazing incidence X-ray diffraction(GIXRD) 모드로 분석하였다. 침탄에 의한 미세구조 변화와 침탄 농도는 Transmission electron microscopy(TEM, JEOM-2100F, JEOL)과 Energy dispersive spectroscopy(EDS)를 이용하여 관찰되었다. X-ray photoelectron spectroscopy depth profile(XPS, PHI VersaProbe, Ulvac-PHI) 분석은 침투한 탄소의 깊이별 농도와 결합 상태 확인을 위해 이

용되었다. 탄소 도핑에 따른 잔류응력의 변화는 나노인덴터(FISCHERSCOPE, HM2000)를 이용해 측정하였다 [19,20].

### 3. 결과 및 고찰

Figure 1의 GIXRD 패턴은 두께가 다른 페이스트로 침탄된 TiZrN 코팅층의 결정학적 변화를 보여준다. 모든 시료에서 모두 TiN 상 및 ZrN 상을 확인할 수 있었으며, (200)면으로의 우선 성장방위를 갖고 성장한 columnar grain 구조임을 알 수 있다[21,22]. 레이저 침탄된 코팅들의 패턴은 약 27°에서 탄소의 (002) 면에 해당하는 피크가 감지되어, 레이저 침탄에 의한 탄소상의 형성을 확인하였다. 아울러, 저각으로 피크가 약간 이동하는 것은 TiZrN 코팅 내부로 탄소 원자의 확산에 의한 고용체 효과를 나타낸다[13,18,20]. Thick C-TiZrN 코팅의 TiZrN (200) 면 피크가 더 많이 이동하는 것을 통해, 넓은 범위에서 고용체 효과가 나타남을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 두께가 다른 페이스트로 침탄된 TiZrN 코팅 내 탄소의 농도를 확인하고 미세구조의 변화를 확인하기 위하여 TEM과 EDS 분석을 실시한 결과이다. 두 시편 모두 원주형 입자가 나타나는 것을 통해 코팅층의

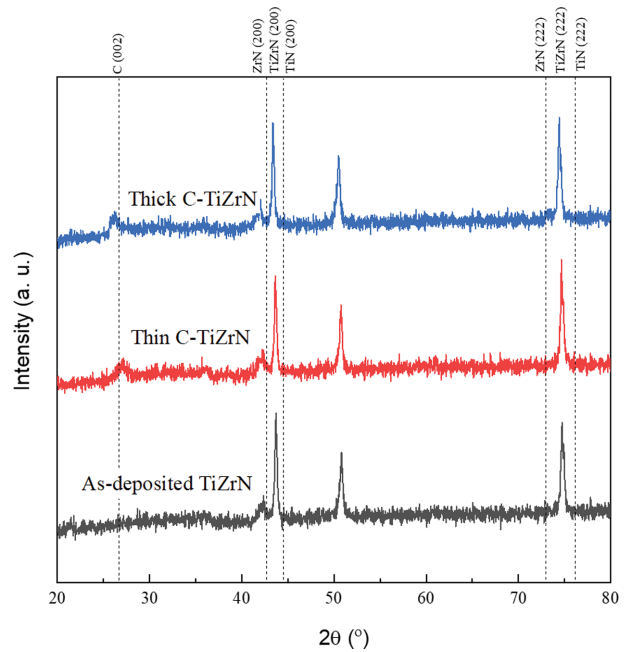


Fig. 1. GIXRD patterns of as-deposited and laser-carburized TiZrN coatings with the different paste thickness.

우선 방위를 확인하였다. Figure 2b에 보여지는 EDS 측정 결과와 같이, Thin C-TiZrN 코팅에 비해 Thick C-TiZrN 코팅 내의 탄소 농도가 더 높은 것으로 측정되었

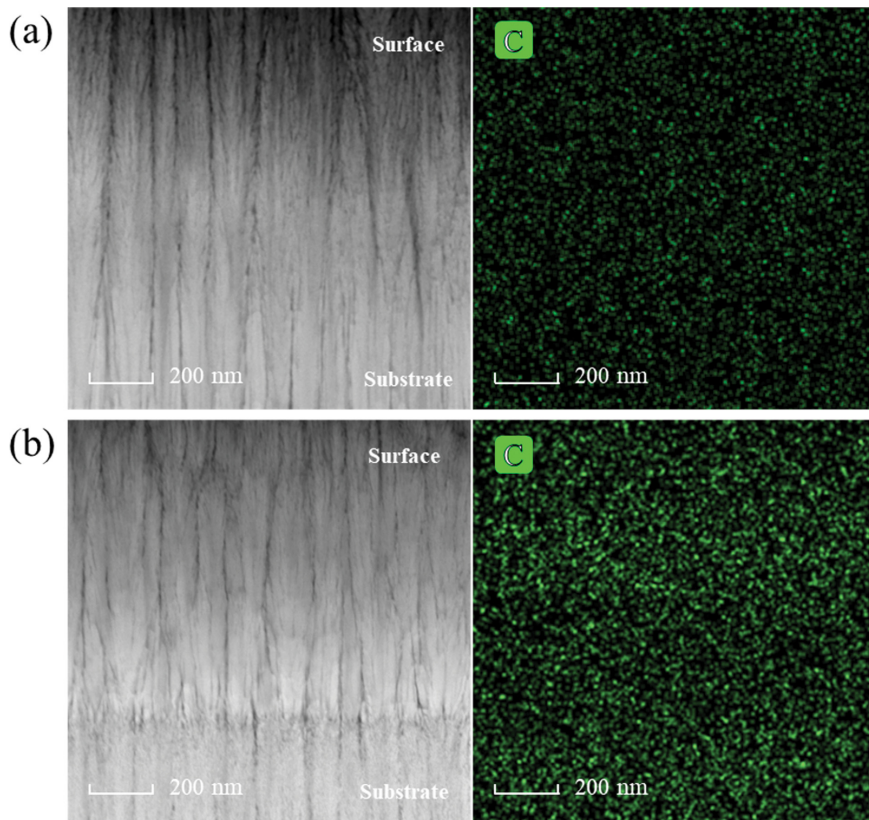


Fig. 2. TEM and EDS images of laser-carburized TiZrN coatings: (a) Thin C-TiZrN and (b) Thick C-TiZrN.

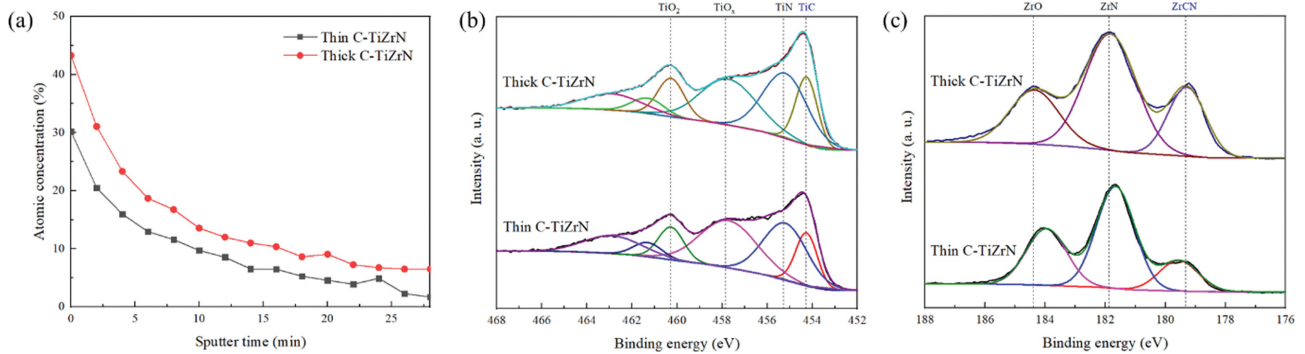


Fig. 3. XPS depth profile of Thin and Thick C-TiZrN coatings: (a) carbon atomic concentration, (b) T 2p spectra, and (c) Zr 3d spectra.

다. TEM 이미지에서 어두운 입자는 응집된 결정질 결합의 많은 회절에 의해 발생한 것으로, 탄소 원자 확산에 의한 격자 왜곡 심화 및 다결정질 증가의 근거가 된다 [23]. 이에 따라, 레이저 침탄 공정에서 탄소 페이스트 두께에 따른 탄소 포텐셜의 변화를 확인할 수 있었다.

Figure 3은 탄소 포텐셜 차이에 따른 탄소의 확산 농도와 결합 상태를 분석하기 위한 XPS depth profile 분석 결과이다. Figure 3a는 두께가 다른 페이스트로부터 침탄된 TiZrN 코팅 내 원자 농도 변화를 나타내며, TEM-EDS 결과와 상응하게 Thick C-TiZrN 코팅에서 높은 탄소의 농도를 확인하였다. 이러한 탄소의 확산에 의하여, 레이저 침탄 과정에서 두꺼운 탄소 페이스트로부터 표면의 높은 탄소 포텐셜이 형성되어 TiZrN 내 고농도의 탄소로 이어질 수 있다[17].

Figure 3b와 3c에 보여지는 Ti 2p 및 Zr 3d의 결합 상태 분석의 경우, 탄소 페이스트 두께에 따른 탄소 포텐셜의 영향을 명확하게 나타낸다. 두 스펙트럼 모두 표면에서는 탄화물(TiC 또는 ZrCN)에 해당하는 피크가 감지되었으며, Thin C-TiZrN 코팅과 Thick C-TiZrN 코팅에서 TiC 피크와 ZrCN 피크의 차이를 확인할 수 있었다. 이러한 탄화물 함량의 차이는 얇은 두께의 탄소 페이스트를 이용한 침탄 공정에서는 표면에서 낮은 탄소 포텐셜로 인해 탄화물 형성을 위한 임계 농도 도달에 한계가 있었음을 나타낸다. 즉, 두꺼운 탄소 페이스트로부터 얻은 확산 탄소의 높은 포텐셜이 높은 확산 계수로 이어지고 상대적으로 쉽게 화합물을 형성함을 알 수 있다[24].

Figure 4는 다른 두께의 페이스트로 침탄이 이루어진 시편들의 표면 압축잔류응력 변화를 보여주고 있다. 침탄 전 코팅 시편의 압축잔류응력은 3.67 GPa로 다른 연구들과 유사한 결과로 측정되었다[25,26]. 상이한 두께의 페이스트를 이용해 침탄 공정이 수행된 후, 압축잔류응력은 도포된 페이스트의 두께가 증가함에 따라 각각 4.16 GPa와 4.58 GPa로 증가하였다. TiZrN 내부로 침입한 탄소의 함량이 많고 깊을수록 높아진 표면 압축잔류응력을

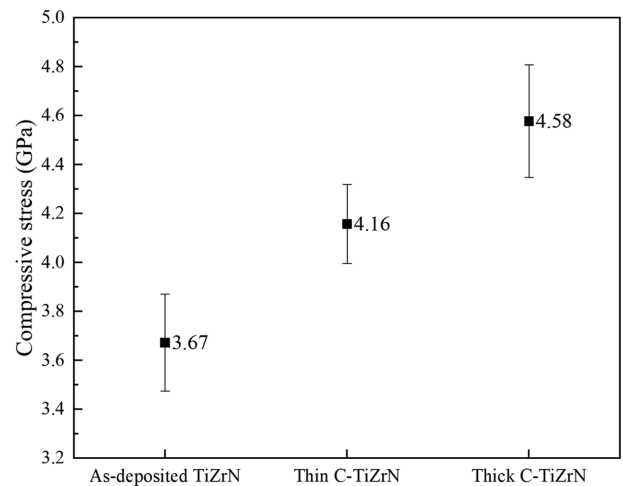


Fig. 4. Compressive stress of (a) as-deposited TiZrN, (b) Thin C-TiZrN, and (c) Thick C-TiZrN coatings.

보임에 따라, 페이스트 두께에 따른 탄소 포텐셜이 표면 응력분포와 물성에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 TiZrN코팅의 레이저 침탄 공정에서 페이스트 두께 조절을 통해 탄소 포텐셜을 제어하고, 이에 따른 탄소 침투 거동에 대해 연구·고찰하였다. 표면 결정 구조 분석에서 Thick-C TiZrN 시료의 (200) 면 피크가 더 저각으로 이동하였으며, 확산된 탄소 원자에 의한 고용체 강화 및 격자 왜곡의 심화를 확인하였다. 이와 함께, 결정질 결합이 증가된 미세구조와 높은 탄소 농도를 보이면서, 두껍게 도포된 페이스트에 의한 높아진 포텐셜이 간주되었다. 이러한 TEM-EDS 결과와 상응하게, XPS depth profile 분석의 경우에서도 탄소 페이스트의 두께가 두꺼워짐에 따라 높은 탄소 포텐셜의 형성에 따른 고농도의 탄소 확산이 확인되었다. 더불어, 탄소 포텐셜 증가에 따라 탄화물(TiC, ZrCN) 형성량의 증가하여,

높아진 탄소 포텐셜이 높은 계수로 확산되고 상대적으로 쉽게 탄화물을 구성함을 확인하였다. 아울러 높은 탄소 포텐셜을 토대로 증가한 탄소 확산량은 보다 높은 표면 잔류응력 형성에 기여하여, 얇은 탄소 페이스트에 비해 약 10 % 높은 압축잔류응력이 나타남을 확인하였다.

## 감사의 글

이 과제는 부산대학교 교수국외장기파견지원비에 의하여 연구되었음(This work was supported by the Financial Supporting Project of Long-term Overseas Dispatch of PNU's Tenure-track Faculty.).

## References

- [ 1 ] E. Santecchia, A.M.S. Hamouda, F. Musharavati, E. Zalnezhad, M. Cabibbo and S. Spigarelli, "Wear resistance investigation of titanium nitride-based coatings", *Cerm. Int.* 41 (2015) 10349.
- [ 2 ] S. Datta, M. Das, V.K. Balla, S. Bodhak and V.K. Murugesan, "Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings", *Surf. Coat. Technol.* 344 (2018) 214.
- [ 3 ] C.A. Escobar, J.C. Caicedo and W. Aperador. "Corrosion resistant surface for vanadium nitride and hafnium nitride layers as function of grain size", *J. Phys. Chem. Solids.* 75 (2014) 23.
- [ 4 ] B.S. Choi, J.H. Um, M.J. Seok, B.W. Lee, J.K. Kim and H. Cho, "Effect of composition on the structural and thermal properties of TiZrN thin film", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 31 (2021) 37.
- [ 5 ] H. Cho, K.H. Bang and B.W. Lee, "Thermal properties of the surface-modified Inconel 617", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 19 (2009) 298.
- [ 6 ] B.W. Lee, J.C. Park, M.R. Kim, J.H. Koo, B.I. Kim and H. Cho, "The effect of TiCrN coating on high temperature stability of Inconel 617", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 21 (2011) 235.
- [ 7 ] V.S. Sundaram, "Diamond like carbon film as a protective coating for high strength steel and titanium alloy", *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2707.
- [ 8 ] E.L. Dalibon, V. Trava-Airoldi, L.A. Pereira, A. Cabo and S.P. Brühl, "Wear resistance of nitrided and DLC coated PH stainless steel", *Surf. Coat. Technol.* 255 (2014) 22.
- [ 9 ] M. Ebrahimi, F. Mahboubi and M.R. Naimi-Jamal, "Wear behavior of DLC film on plasma nitrocarburized AISI 4140 steel by pulsed DC PACVD: effect of nitrocarburizing temperature", *Diam Relat Mater.* 52 (2015) 32.
- [ 10 ] M.T. Hernández-Sierra, L.D. Aguilera-Camacho, A. Ponce, J.S. García-Miranda and K.J. Moreno, "Tribological performance of TiN and TiCN coatings on a working tool steel", *J. Mech. Sci. Tech.* 32 (2018) 3659.
- [ 11 ] B. Courant, J.J. Hantzpergue, L. Avril and S. Benayoun, "Structure and hardness of titanium surfaces carburized by pulsed laser melting with graphite addition", *J. Mater. Process. Technol.* 160 (2005) 374.
- [ 12 ] A.F. Saleh, J.H. Abboud and K.Y. Benyounis, "Surface carburizing of Ti-6Al-4V alloy by laser melting", *Opt. Lasers Eng.* 48 (2010) 257.
- [ 13 ] H. Yoo, T. Kim, S. Kim, I. Jo and H. Lee, "Carbon diffusion behavior and mechanical properties of carbon-doped TiZrN coatings by laser carburization", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 31 (2021) 32.
- [ 14 ] J. Yao, Q. Zhang, M. Gao and W. Zhang, "Microstructure and wear property of carbon nanotube carburizing carbon steel by laser surface remelting", *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7092.
- [ 15 ] I.A. Bataev, M.G. Golkovskii, A.A. Losinskaya, A.A. Bataev, A.I. Popelyukh, T. Hassel and D.D. Golovin, "Non-vacuum electron-beam carburizing and surface hardening of mild steel", *Appl. Surf. Sci.* 322 (2014) 6.
- [ 16 ] H.C. Man, K.Y. Chiu and K.H. Wong, "Adhesion study of pulsed laser deposited hydroxyapatite coating on laser surface nitrided titanium", *Thin Solid Films* 517 (2009) 5496.
- [ 17 ] I. Campos, O. Bautista, G. Ramírez, M. Islas, J. De La Parra and L. Zúñiga, "Effect of boron paste thickness on the growth kinetics of Fe<sub>2</sub>B boride layers during the boriding process", *Appl. Surf. Sci.* 243 (2005) 429.
- [ 18 ] S. Lee, S. Kim, J. Kim, B.Y. Kim and H. Lee, "Solid solubility of carbon in TiZrN coating by paste deposition methods for laser carburization", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 30 (2020) 7.
- [ 19 ] Z. Li, P. Munroe, Z.T. Jiang, X. Zhao, J. Xu, Z.F. Zhou and Z.H. Xie, "Designing superhard, self-toughening CrAlN coatings through grain boundary engineering", *Acta Mater.* 60 (2012) 5735.
- [ 20 ] J. Dean, G. Aldrich-Smith and T.W. Clyne, "Use of nanoindentation to measure residual stresses in surface layers", *Acta Materialia* 59 (2011) 2749.
- [ 21 ] T. Kim, E. Hong, S. Jeon, Y. Choi and H. Lee, "Test method for degradation of TiZrN coatings on metal substrate using electrical resistance measurement", *Cerm. Int.* 45 (2019) 22368.
- [ 22 ] Y.W. Lin, H.A. Chen, G.P. Yu and J.H. Huang, "Effect of bias on the structure and properties of TiZrN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering", *Thin Solid Films* 618 (2016) 13.
- [ 23 ] Y.K. Choi, S. Jeon, M.S. Jeon, H.G. Shin, H.H. Chun, Y.S. Lee and H.S. Lee, "Crack propagation behavior of TiN coatings by laser thermal shock experiments", *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 8752.
- [ 24 ] O.K. Rowan and R.D. Sisson, "Effect of alloy composition on carburizing performance of steel", *J. Phase Equilibria Diffus.* 30 (2009) 235.
- [ 25 ] K. Bouamama, P. Djemia, D. Faurie and G. Abadias, "Structural and elastic properties of single-crystal and polycrystalline Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>N alloys: A computational study", *J. Alloys Compd.* 536 (2012) S138.
- [ 26 ] Y.W. Lin, P.C. Chih and J.H. Huang, "Effect of Ti interlayer thickness on mechanical properties and wear resistance of TiZrN coatings on AISI D2 steel", *Surf. Coat. Technol.* 394 (2020) 125690.