Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 30, No. 1 (2020) 7-11
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2020.30.1.007

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Solid solubility of carbon in TiZrN coating by paste deposition methods for laser carburization

Sungchul Lee[*,**], Seonghoon Kim[***], Jaeyoung Kim[****], Bae-Yeon Kim[*,†] and Heesoo Lee[***,†]

*Department of Materials Science and Engineering, Incheon National University, Incheon 22012, Korea
**Heater Production Division, Winner Technology Corporation, Pyongtaek 17817, Korea
***School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea
****College of Global Business, Korea University, Sejong 30019, Korea

(Received December 17, 2019)
(Revised December 18, 2019)
(Accepted December 27, 2019)

Abstract Carbon solubility on the paste deposition methods in the carbon-doped TiZrN coating was investigated in terms of lattice distortion and atomic concentration. After depositing the carbon paste by the dip coating, spin coating and screen printing, the laser was ablated to form the carbon gradient layer. Thickness and the concentration of doped carbon depended on the paste deposition method. Crystal structure analysis indicated that more lattice distortion occurred when coating layers were doped with spin coating and screen printing than when coating layers were doped with dip coating. The XPS depth profile showed that the thickness of carbon gradient layer by dip coating was about 30 nm, spin coating and screen printing are approximately 100 nm, formed more gradient layer. The hardness before laser carburization was about 30 GPa, and the hardness of 31 GPa with dip coating and 37 GPa with spin coating and screen printing. It was indicated that paste deposition methods for laser carburization contributed to lattice distortion and gradient layer.

Key words Carbon-doped TiZrN, Laser carburization, Carbon paste, Deposition methods

레이저 침탄에서 페이스트 증착방식에 따른 TiZrN 코팅의 carbon solid solubility

이성철[*,**], 김성훈[***], 김재영[****], 김배연[*,†], 이희수[***,†]

*인천대학교 신소재공학과, 인천, 22012
**(주)위너테크놀로지, 평택, 17817
***부산대학교 재료공학과, 부산, 46241
****고려대학교 글로벌경영학부, 세종, 30019

(2019년 12월 17일 접수)
(2019년 12월 18일 심사완료)
(2019년 12월 27일 게재확정)

요 약 TiZrN 코팅의 도핑 공정에서 탄소 페이스트 증착 방식에 따른 탄소의 용해성 변화를 격자왜곡(lattice distortion)과 원자농도(atomic concentration)를 통해 비교 및 고찰하였다. 딥코팅, 스핀코팅과 스크린프린팅 방식을 이용하여 탄소 페이스트를 도포한 후, 레이저를 조사하여 탄소 구배층(carbon gradient layer)을 형성시켰다. 모든 구배층은 탄소가 도핑되는 구조였으며, 두께 및 탄소 도핑량은 페이스트 도포 방식에 의존하였다. 결정 구조 분석 결과, 딥코팅에 의해 코팅층을 도핑할 때 보다 스핀코팅과 스크린프린팅에 의해 코팅층을 도핑하였을 때, 더 큰 격자 팽창이 일어남을 확인할 수 있었다. 또한 XPS depth profile을 통해 딥코팅에 의한 탄소 구배층 두께는 약 30 nm, 스핀코팅과 스크린프린팅의 경우 대략 100 nm로 더 깊은 구배층이 형성됨을 확인하였다. 침탄 전 코팅의 경도는 약 30 GPa였으며, 침탄 후에는 딥코팅 시편의 평균 경도가 약 31 GPa였고 스핀코팅과 스크린프린팅의 평균 경도는 대략 37 GPa로 증가한 것으로 보아 탄소 도핑을 통한 격자팽창 및 구배층의 영향을 확인하였다.

†Corresponding author
E-mail: bykim@inu.ac.kr, heesoo@pusan.ac.kr

www.kci.go.kr

1. 서 론

티타늄계 질화물 코팅은 우수한 기계적 특성 때문에 절삭공구, 베어링 등의 보호 코팅으로 널리 사용되어왔다. 나아가 Zr, Al, Cr 등의 전이금속 도핑을 통한 조성 다변화로 기계적 물성뿐만 아니라 열적, 화학적 특성을 향상시키는 연구도 활발히 이루어지고 있다[1-3]. 하지만 diamond-like carbon(DLC)와 같은 탄소기반 코팅과 비교하여 상대적으로 높은 마찰계수로 인해, 티타늄계 질화물에 탄소를 도입하는 시도들이 여러 연구자들에 의해 시도되었다[4-6]. 이러한 침탄 공정은 다성분계 구배층을 통한 표면 개질로써, 내마모성층의 증가와 피로강도의 증가를 야기하게 된다[7,8].

레이저를 이용해 재료의 미세구조와 성질을 변형시키는 레이저 기술(e.g. laser surface alloying and laser welding)이 응용되고 있으며, 그 결과 Pack carburization과 같은 기존의 침탄 공정 대신 선택적 가열(표면으로부터 최대 2 mm 깊이)이 가능한 레이저 침탄도 연구 및 개발되었다. 그리고 미세분진 발생과 낮은 침탄율을 나타내는 분말 대신 탄소 페이스트를 코팅층 위에 증착 후 레이저를 조사하는 방법도 개발되었다[9-11]. 레이저와 페이스트의 선택성에 대한 시너지 효과로 침탄층의 깊이를 조절할 수 있으며 작업환경도 깨끗이 유지할 수 있다.

탄소 페이스트 도포 방법으로는 딥코팅, 스핀코팅, 스크린프린팅, 스프레이코팅, 브러쉬페인팅 등 다양한 방법이 존재하며, 이 중 상대적으로 균일한 페이스트층 구현이 가능한 딥코팅, 스핀코팅, 스크린프린팅이 널리 사용되고 있다[12,13]. 각 방법들로 증착된 페이스트 층의 특성은 침탄층의 물성에 영향을 끼친다고 알려져있다. 게다가 침탄된 코팅에서도 침탄층의 특성은 중요한 변수로써, 특히 절삭공구의 성능을 결정짓는 tool-edge 영역의 경우에는 비교적 큰 물성 차이를 야기할 수 있다[14,15].

따라서, 본 연구에서는 카본 페이스트의 증착법에 따라 레이저 침탄에 의한 carbon-doped TiZrN 코팅 edge의 고용도(solid solubility) 와 기계적 물성을 비교하고 이를 미세구조 및 결합 상태 측면에서 고찰하였다. 딥코팅, 스핀코팅, 스크린 프린팅을 이용하여 탄소 페이스트를 TiZrN 코팅 위에 도포하였으며, 상분석을 통해 격자왜곡을 확인하였다. 또한 XPS depth profile로 구배깊이를 분석하여 페이스트 도포 방식에 따른 고용도에 대한 영향을 확인하였으며, 침탄 후에는 nanoindentor를 통해 coating edge의 경도를 측정함으로써 기계적 물성 변화를 확인하였다.

2. 실험 방법

모재인 stainless steel 304 위에 RF/DC magnetron sputtering과 50 : 50 wt% TiZr taget(99.9 %)을 이용하여 TiZrN 코팅을 증착하였다. 표면의 이물질 제거를 위해 ultrasonic wave와 에탄올을 이용하여 모재의 표면을 세척하였으며, 증착은 Table 1의 조건에 따라 진행되었다.

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

Base pressure (Torr)	1.0×10^{-5}
Working pressure (Torr)	1.0×10^{-2}
Rotational velocity of substrate (rpm)	15
RF power (W)	200
Ar : N2 gas ratio (sccm)	5 : 1
Deposition temperature (K)	723
Deposition time (h)	6

탄소 페이스트의 경우 graphite powder(20 μm)와 바인더로써 Polyvinylidene fluoride를 혼합하였고, 용매인 1-Methyl-2pyrrolidinone를 이용하여 점도를 조절하였다. 만들어진 탄소 페이스트에 대하여 Screen printer(HSP-12C, HANSUNG SYSTEM, INC.), Spin coater(ACE-200, DONG AH TRADE CORP), Dip coater(EMD-XXXL, EMS Tech)를 각각 적용하였다. 스핀코팅의 경우 8000 rpm의 속도로 증착하였으며, 딥코팅의 경우 1 mm/sec의 속도로 증착하였다. TiZrN 코팅에 탄소 페이스트를 도포한 후, Nd : YAG pulsed laser ablation system (LSX-213, CERAC Technologies)를 이용하여 레이저를 조사하였다. 레이저는 213 nm 파장, 10 Hz의 주파수로 tool-edge에 조사되었으며, 레이저 침탄 후, 표면에 남아있는 탄소 페이스트는 ultrasonic wave와 아세톤, 에탄올 등을 이용하여 세척하였다. 상분석은 X-ray diffractometer(Ultima IV, Rigaku) with Cu Kα를 이용하여 분석하였다. Bonding state와 depth profile은 XPS(PHI VersaProbe, Ulvac-PHI, Japan)을 통해 분석하였으며, 탄소 도핑에 따른 경도 및 탄성계수의 변화는 Nanoindentation (FISCHERSCOPE, HM2000, Germany)을 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 딥코팅, 스핀코팅, 스크린프린팅을 도식화한 것이다. 딥코팅 공정을 통해 도포된 코팅층의 두께는 (1) 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$h = C_1(\eta U_0/pq)^{1/2} \quad (1)$$

코팅층의 두께(h), 상수(C_1), 페이스트의 점도(η)와 코팅 시편을 들어올리는 속도(U_0) 및 pq라는 gravity force를 나타내는 부분이 존재한다[13,16]. 이에 따라 딥코팅을

www.kci.go.kr

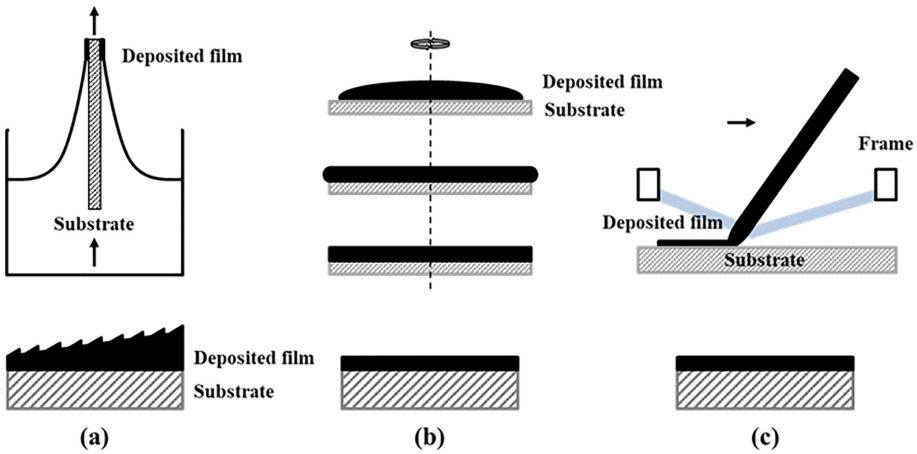

Fig. 1. Schematic diagram of (a) dip coating, (b) spin coating, (c) screen printing.

통해 도포된 코팅층은 gravity force에 의한 모세관 현상을 통해 페이스트의 응집(aggregation)이 발생하고 기공률이 증가하여 표면 조도가 상승하게 된다[17]. 스핀코팅과 스크린프린팅을 통해 도포된 코팅층 두께의 경우 (2), (3) 식과 같이 각각 표현된다.

$$t = 1/\sqrt{\omega} \quad (2)$$

$$Te = Tw - (Tm \times Ao) \quad (3)$$

여기서 t, Te는 코팅층의 두께, 각속도(ω), 스크린 두께(Tm), % of open area(A0)를 의미한다[18,19]. 딥코팅이 수직적인 증착방법인 반면에 스핀코팅의 경우 각속도($\sqrt{\omega}$ 에 의해서, 스크린프린팅의 경우 페이스트 점도(Tm)와 스크린 두께(Tm)에 의해 코팅층의 두께가 조절되는 수평적인 증착방법이다. 따라서 Fig. 1과 같이 딥코팅의 코팅층에 비하여 스핀코팅 및 스크린프린팅의 코팅층의 표면 조도가 균일하게 증착되는 것을 확인하였다.

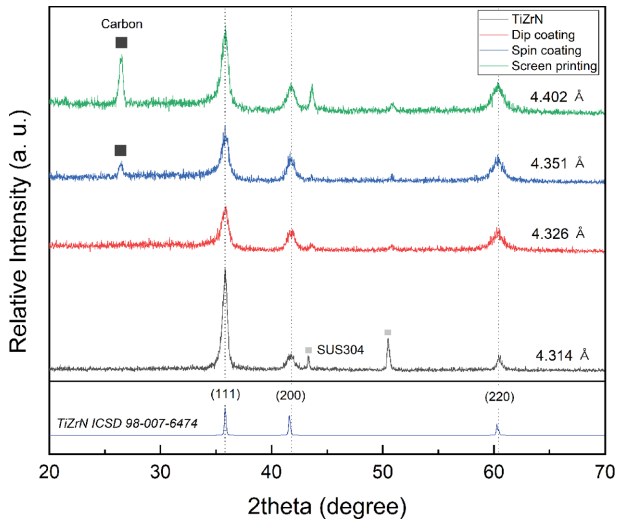

Fig. 2. XRD patterns for TiZrN coatings before and after laser carburization process by difference deposition methods.

Figure 2는 서로 다른 방식으로 페이스트를 증착 후, 레이저 침탄을 실시한 시편들의 결정구조 분석을 위한 XRD 패턴 결과이다. 모든 시편들에서 TiZrN 코팅의 (111)면의 피크가 뚜렷하였으며, 이는 columnar grain growth의 특징을 나타낸다. 스핀코팅과 스크린프린팅으로 페이스트를 증착한 후 레이저 침탄 공정을 수행한 시편들에서는 26° 부근의 탄소 면에 대한 피크를 나타내었고 탄소의 고용이 확인되었다. XRD 패턴을 이용한 Rietveld refinement 결과에서도 기존의 4.314 Å에서 탄소 면 피크 증가와 함께 4.402 Å까지 격자 팽창이 확인되었다.

Figure 3은 페이스트 증착 방법에 따른 고용도를 확인하기 위해 XPS depth profile을 통한 원자농도 분석 결과이다. Figure 3(b)에서 보여지는 바와 같이, 딥코팅으로 페이스트를 증착한 경우에는 레이저 침탄 공정 후에도 탄소의 농도가 올라가지 않으면서, Fig. 2의 XRD 결과와 상응하게 침탄 효과가 없음을 나타내었다. 이는 딥코팅을 통해 페이스트를 증착할 시 상대적으로 높은 기공률과 응집에 의한 표면 조도 상승에 의하여 heat affected zone에서 균질한 열전달에 의한 확산이 어려웠을 것으로 판단된다. 반면에 스핀코팅과 스크린프린팅을 이용한 증착법의 경우에는 탄소가 높은 고용도를 보이며 100 nm 이상의 깊이까지 확산된 것으로 확인되었다. 특히, 스크린프린팅을 이용한 방법이 스핀코팅보다 조금 더 높은 원자농도를 보이면서 가장 높은 탄소 용해성을 보였다. 이는 스핀코팅과 스크린프린팅의 경우 딥코팅과 달리, 표면 조도 및 기공률이 낮아 레이저로 침탄 시 heat affected zone이 고르게 분포하여 확산이 잘 이루어지는 것으로 확인되었다.

Figure 4는 다른 페이스트 증착법으로 침탄공정이 이루어지기 전후 시편들의 경도 변화를 보여주고 있다. 침탄이 이루어지기 전에는 30.28 GPa였지만 침탄이 이루어지고 나서는 최대 37.49 GPa까지 증가하였다. 하지만 딥코팅을 이용한 페이스트 증착 후 침탄이 이루어진 시편

www.kci.go.kr

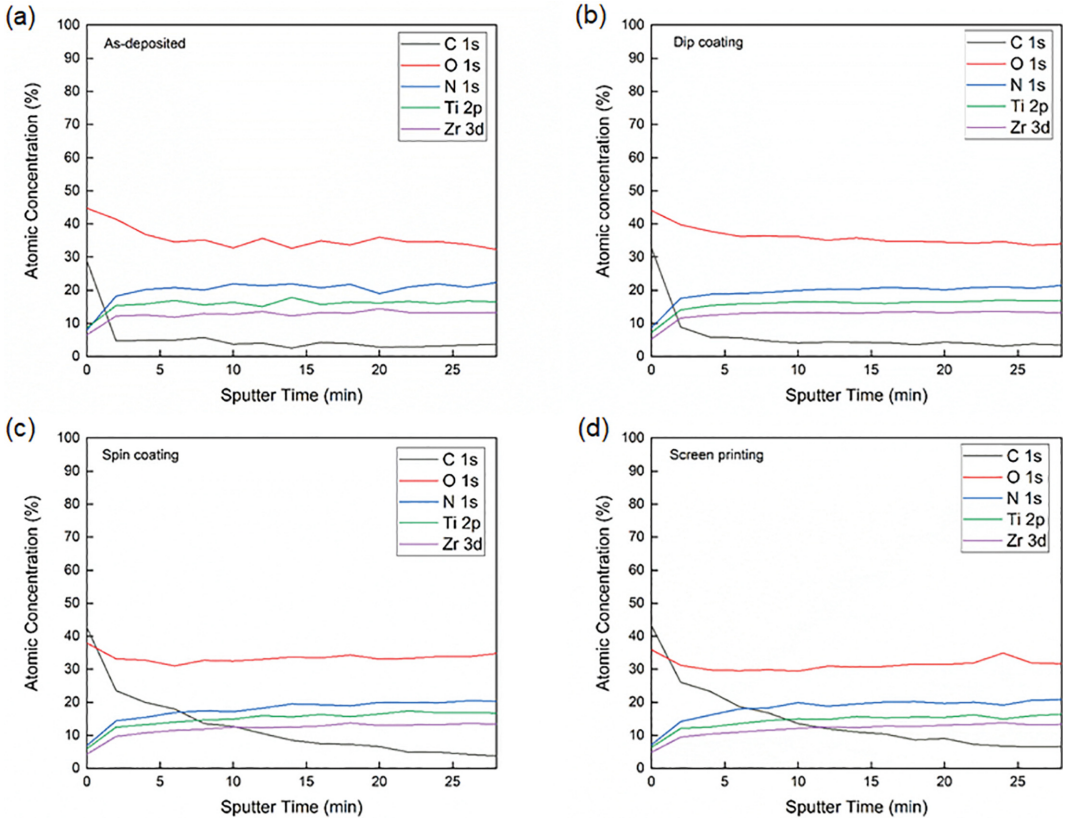

Fig. 3. Variation of atomic concentration by XPS depth profile in accordance with paste deposition methods.

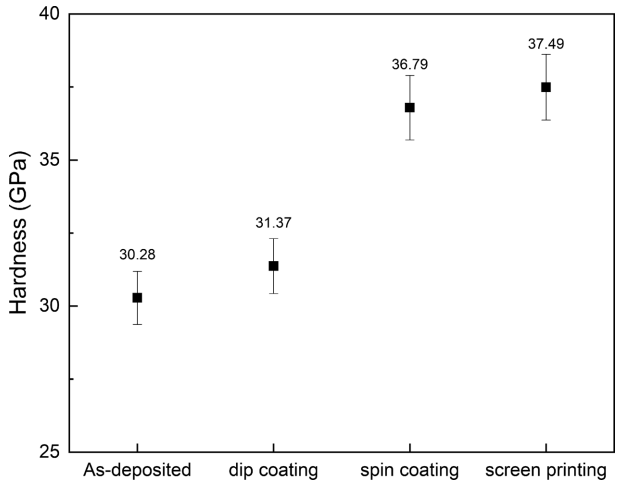

Fig. 4. Hardness of specimens before and after carburization according to paste deposition methods.

의 경우에는 침탄 후에도 침탄 전과 유사하게 경도값을 나타내며 침탄 효과가 거의 없는 것으로 확인되었다. 반면에 스핀코팅과 스크린프린팅을 이용해서 페이스트를 증착하고 침탄한 시편의 경우에는 각각 36.79 GPa와 37.49 GPa로 경도를 나타내었다. 경도의 향상은 탄소의 고용으로 인한 격자팽창 및 (Ti, Zr)C의 결합 증가에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소 페이스트의 증착방식에 따라 레이저 침탄을 통한 carbon-doped TiZrN 코팅 edge의 고용도를 격자왜곡 및 원자농도 측면에서 비교, 고찰하였다. 결정 구조 분석 결과, 표면 조도가 상대적으로 균일한 스핀코팅과 스크린프린팅 방식에서 격자왜곡과 함께 침탄을 확인하였다. 또한 고용도를 확인하기 위해 XPS depth profile을 통한 원자농도 분석결과, 딥코팅의 경우 레이저 침탄 공정 전후의 탄소 농도의 변화가 없었다. 반면에, 스핀코팅과 스크린프린팅의 경우 레이저 침탄 이후 높은 고용도를 보여, 고른 표면 조도 및 낮은 기공률에 의해 heat affected zone이 고르게 분포하여 확산이 잘 이루어지는 것으로 확인되었다. 아울러 침탄 공정을 통한 경도 변화를 측정한 결과, 탄소의 고용으로 인한 격장팽창에 의해 경도가 향상되었다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0008335, 2019년 산업전문인력역량강화사업).

www.kci.go.kr

References

[1] Y. Choi, S. Jeon, M.S. Jeon, H.G. Shin, H.H. Chun, Y.S. Lee and H. Lee, "Crack propagation behavior of TiN coatings by laser thermal shock experiments", Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 8752.

[2] A.U. Chaudhry, B. Mansoor, T. Mungole, G. Ayoub and D.P. Field, "Corrosion mechanism in PVD deposited nano-scale titanium nitride thin film with intercalated titanium for protecting the surface of silicon", Electrochim. Acta 264 (2018) 69.

[3] G. Abadias, V.I. Ivashchenko, L. Belliard and Ph. Djemia, "Structure, phase stability and elastic properties in the $Ti_{1-x}Zr_xN$ thin-film system: Experimental and computational studies", Acta Mater. 60 (2012) 5601.

[4] M. Abdoos, K. Yamamoto, B. Bose, G. Fox-Rabinovich and S. Veldhuis, "Effect of coating thickness on the tool wear performance of low stress TiAlN PVD coating during turning of compacted graphite iron (CGI)", Wear 422 (2019) 128.

[5] F.F. Klimashin and P.H. Mayrhofer, "Ab initio-guided development of super-hard Mo-Al-Cr-N coatings", Scr. Mater. 140 (2017) 27.

[6] Y. Li, P. Zhang, P. Bai, K. Su and H. Su, "TiBCN-ceramic-reinforced Ti-based coating by laser cladding: Analysis of processing conditions and coating properties", Coat. 9 (2019) 407.

[7] S. Jeon, E. Hong, S. Kwon and H. Lee, "Influence of Carbon interstitials to $Ti_{1-x}Me_xN$ (Me = Zr, Al, Cr) coatings by pulsed laser ablation on wear resistance", Appl. Surf. Sci. 443 (2018) 329.

[8] E. Hong, T. Kim, S. Lee, J.W. Lee and H. Lee, "Atomic structure and residual stress of carbon-doped TiMeN (Me = Zr, Al, and Cr) coatings on mechanical properties", Ceram. Int. 45 (2019) 9192.

[9] R. Jagdheesh, B. Pathiraj, E. Karatay, G.R.B.E. Romer and A.J.H. Veld, "Laser-induced nanoscale superhydrophobic structures on metal surfaces", Langmuir 27 (2011) 8464.

[10] M.S. Trtica, B.M. Gakovic, L.T. Petkovska, V.F. Tarasenko, A.V. Fedenev, E.I. Lipatov and M.A. Shulepov, "Surface modifications of TiN coating by the pulsed TEA CO2 and KrCl laser", Appl. Surf. Sci. 225 (2004) 362.

[11] Y. Danlos, S. Costil, H. Liao and C. Coddet, "Influence of Ti-6Al-4V and Al 2017 substrate morphology on Ni-Al coating adhesion - Impacts of laser treatments", Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 2702.

[12] Y. Rong, Y. Ming, W. Ji, D. Li, A. Mei, Y. Hu and H. Han, "Toward industrial-scale production of perovskite solar cells: screen printing, slot-die coating, and emerging techniques", J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 2707.

[13] L.E. Scriven, "Physics and applications of dip coating and spin coating", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (1988) 121.

[14] B. Denkena and D. Biermann, "Cutting edge geometries", CIRP Annals 63 (2014) 631.

[15] X. Wang, P.Y. Kwon, C. Sturtevant and J. Lantrip, "Tool wear of coated drills in drilling CFRP", J. Manuf. Process 15 (2013) 127.

[16] Landau LD and Levich VG, "Dragging of a liquid by a moving plate", Acta Phys. Chim. URSS 17 (1942) 42.

[17] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd and C.S. Ashley "Fundamentals of sol-gel dip coating", Thin Solid Films 201 (1991) 97.

[18] N. Sahu, B. Parija and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review", Indian J. Phys. 83 (2009) 493.

[19] I.J. Fox, M.F.J. Bohan, T.C. Claypole and D.T. Gethin, "Film thickness prediction in halftone screen-printing", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E:Proc. Inst. Mech. Eng. E 217 (2003) 345.

www.kci.go.kr