

Carbon diffusion behavior and mechanical properties of carbon-doped TiZrN coatings by laser carburization

Hyunjo Yoo, Taewoo Kim*, Seonghoon Kim*, Ilguk Jo** and Heesoo Lee*,†

School of Convergence Science, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

***Department of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea*

(Received November 30, 2020)

(Revised December 18, 2020)

(Accepted December 28, 2020)

Abstract This study was investigated in carbon diffusion behavior of laser-carburized TiZrN coating layer and the changes of mechanical properties. The carbon paste was deposited on TiZrN coatings, and the laser was irradiated to carburize into the coatings. The XRD peak corresponding to the (111) plane shifted to a lower angle after the carburization, showing the lattice expansion by doped carbon. The decreased grain size implied the compression by the grain boundary diffusion of carbon. The XPS spectra for the bonding states of carbon was analyzed that carbon was substitute to nitrogen atoms in TiZrN, as carbide, through the thermal energy of laser. In addition, the combination of sp^2 and sp^3 hybridized bonds represented the formation of an amorphous carbon. The cross-sectional TEM image and the inverse FFT of the TiZrN coating after carburizing were observed as the wavy shape, confirming the amorphous phase located in grain boundaries. After the carburization, the hardness increased from 34.57 GPa to 38.24 GPa, and the friction coefficient decreased by 83 %. In particular, the ratio of hardness and elastic modulus (H/E) which is used as an index of the elastic recovery, increased from 0.11 to 0.15 and the wear rate improved by 65 %.

Key words Carbon-doped TiZrN, Carbon diffusion, Amorphization, Hardness, Friction coefficient

레이저 침탄된 TiZrN 코팅에서 탄소확산거동과 기계적 특성

유현조, 김태우*, 김성훈*, 조일국**, 이희수*,†

부산대학교 융합학부, 부산, 46241

*부산대학교 재료공학부, 부산, 46241

**동의대학교 신소재공학부, 부산, 47340

(2020년 11월 30일 접수)

(2020년 12월 18일 심사완료)

(2020년 12월 28일 게재확정)

요약 본 연구는 레이저 침탄된 TiZrN 코팅층의 탄소확산거동 측면과 이에 따른 기계적 특성 변화를 연구·고찰하였다. TiZrN 코팅에 탄소페이스트를 도포한 후, 레이저를 조사하여 침탄시켰다. 침탄 이후에 (111)상에 해당하는 XRD 피크가 저각으로 이동하여, 도핑된 탄소에 의한 격자팽창을 보여주었다. 아울러, 투입된 탄소의 입계 확산에 의한 결정립의 크기가 감소하였다. 침입된 탄소의 결합상태를 확인하기 위한 XPS 분석결과, 레이저의 열에너지를 통해 탄소가 TiZrN내 질소 원자와 치환되어 탄화물(TiC 또는 ZrC)을 보였다. 아울러, sp^2 와 sp^3 혼성화 결합이 혼재하는 상태를 보여 비정질 탄소가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 침탄 전후 TiZrN 코팅층의 단면 TEM 이미지와 inverse FFT 분석결과, 격자 중간에 물결형상이 관찰되어 결정립계 내 비정질 상의 형성을 보여주었다. 침탄 후 경도는 34.57 GPa에서 38.24 GPa로 증가하였으며, 마찰계수는 83 % 감소하였다. 특히, 외부 하중에 저항하는 지표로 활용되는 H/E는 0.11에서 0.15으로 증가하였고 wear rate는 65 % 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

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

1. 서 론

질화 티타늄(TiN), 탄화 티타늄(TiC), DLC(Diamond-like Carbon) 등의 하드 코팅은 우수한 경도와 내마모성으로 공구의 성능과 수명을 향상시키기 위해 널리 사용되어 왔다. 이 중 TiN 계 코팅은 절삭공구, 베어링 등의 보호코팅으로 사용되어 왔으나 난삭제가 요구되는 항공우주, 자동차 등 첨단산업 분야의 발전으로 더 높은 물성이 요구되고 있다[1-3].

TiN 코팅에 지르코늄(Zr) 이온을 치환시킨 TiZrN 코팅은 높은 경도, 우수한 내마모성, 높은 열 안정성 등으로 다양한 첨단산업에 적용되고 있으나, DLC와 같은 탄소기반 코팅에 비해 상대적으로 높은 마찰계수를 나타내는 한계가 있다[4-6]. 이를 위해 질화물 코팅에 탄소를 첨가하는 시도들이 다양한 연구에서 수행되고 있다[7]. 그 중 레이저를 이용한 침탄은 재료의 미세구조와 성질을 변형시킬 수 있는 기술로, 모재의 주요 특성을 변화시키지 않고 내마모성, 내식성, 내산화성 등을 선택적으로 개선시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다[8,9].

우리는 이전 연구에서 레이저의 출력 에너지에 따라 탄소의 침입, 치환 거동이 달라지게 되고 비정질 탄소가 형성됨을 밝혔다[10]. 비정질 탄소는 기계적 특성을 구현할 수 있다는 장점과 함께, 높은 밀도와 경도, 화학적 안정성 등 우수한 특성으로 인해 많은 연구가 보고되고 있다[11-13]. 따라서 레이저 침탄으로 인한 탄소원자의 침입 또는 치환 거동, 입계 혹은 입내로의 탄소 확산 및 이에 따른 기계적 특성 변화에 대한 연구가 요구된다.

따라서, 본 연구에서는 TiZrN 코팅에 레이저 침탄 한 후 탄소의 확산 거동과 이에 따른 기계적 특성 변화를 연구·고찰하였다. TiZrN 코팅층에 탄소 페이스트를 스크린 프린팅 한 후에 레이저를 조사하여 시편을 제조하였고, 이 시편의 탄소 결정상과 침탄 전후 TiZrN의 결정학적 변화를 확인하였다. 고용된 탄소의 결합상태 및 확산 거동을 XPS와 TEM을 이용하여 분석하였다. 탄소 도핑된 TiZrN 코팅층의 기계적 특성 평가를 위하여, 마모시험(ball-on-disc test)과 나노인덴터를 이용하여 마찰계수, 마모율, 경도, 탄성계수를 각각 측정하였다.

2. 실험 방법

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

Graphite powder(Merck, 20 μm)와 바인더인 Poly-

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 : N ₂ gas ratio (sccm)	5 : 1
Deposition temperature (K)	723
Deposition time (h)	6

vinylidene fluoride(PVDF, Merck)를 9 : 1로 혼합하였으며, 1-Methyl-2-pyrrolidinone(Merck)을 용매로 이용하여 페이스트의 점도를 조절하였다. TiZrN 코팅 위에 탄소 페이스트를 도포하고 80°C에서 건조하였다. 탄소 페이스트를 침탄시키기 위해 Nd : YAG pulsed laser ablation system(LSX-213)을 이용하여 표면에 레이저를 조사하였다. 레이저 침탄 이후, 표면에 남아 있는 탄소 페이스트는 ultrasonic wave와 아세톤, 에탄올을 이용하여 세척하였다.

침탄 전후의 상 분석은 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, Ultima-IV) with Cu target at $0.02^\circ/2\theta$ step from 20° to 80° at 1° per minute를 사용함으로써 수행되었다. XRD 패턴 내 주요 피크와 Scherrer equation을 이용하여 결정립 크기도 계산하였다. X-ray Photoelectron Spectrometer(ESCALAB250, VG scientific) 분석은 MXR1 gun-400 μm 15 kV spectrometer of Al K α source를 사용하였다. 미세구조 분석을 위한 시편은 Focused Ion Beam(FIB, Helios G4 UC, ThermoFisher Scientific, USA)를 통해 준비되었으며, 코팅의 cross-section 이미지는 Transmission Electron Microscopy(TEM, Titan Themis Z, ThermoFisher Scientific, USA)을 통하여 관찰하였다. 도핑된 탄소의 코팅층 내 위치는 Digital Micrograph(Gatan Software Team, USA)를 이용하여 Inverse Fast Fourier Transform(IFFT)로 확인되었다. 탄소 도핑에 따른 경도 및 탄성계수의 변화는 Nanoindentation(FISCHERSCOPE, HM2000, Germany)를 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 레이저 침탄 전후의 TiZrN 코팅의 XRD 패턴을 보여주는 것으로, 모든 TiZrN의 (111), (200), (012), (311) 면에 해당하는 피크가 나타나, 레이저에 의한 코팅층 손상이 일어나지는 않는 것으로 확인되었다. 하지만, 침탄 이후에 (111) 상에 해당하는 피크가 저각으로 이동하여, 도핑된 탄소에 의한 격자팽창을 보여주었다. 아울러, (111) 면을 이용하여 Scherrer equation으

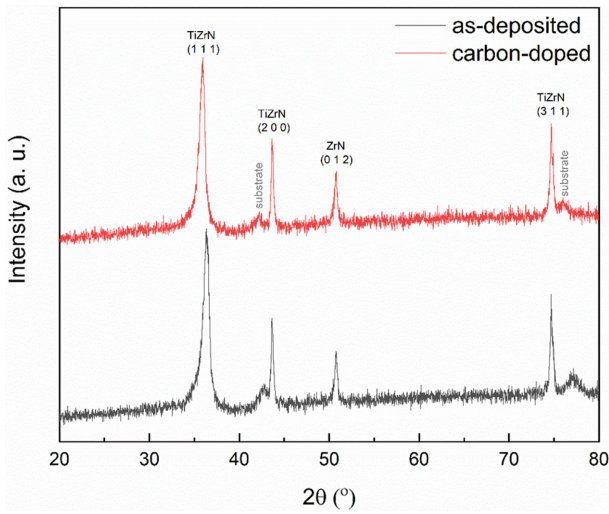


Fig. 1. XRD pattern of TiZrN coating before and after laser carburization.

로 결정립의 크기를 계산해보니 5.39 nm에서 4.17 nm으로 감소하였다. 이는 투입된 탄소의 입계 확산에 의한 기여로 판단되어, 추가적인 분석이 요구되었다.

Figure 2는 침입한 탄소의 결합상태를 확인하기 위한 XPS 분석결과를 나타낸다. 탄소 도핑 전에는 calibration을 위한 탄소 결합(sp^2 C=C)만 확인되었지만, 도핑 후에는 탄화물(TiC 또는 ZrC), sp^3 C-C 등 다양한 결합 상태를 보였다. 탄화물에 해당하는 피크는 레이저의 열에

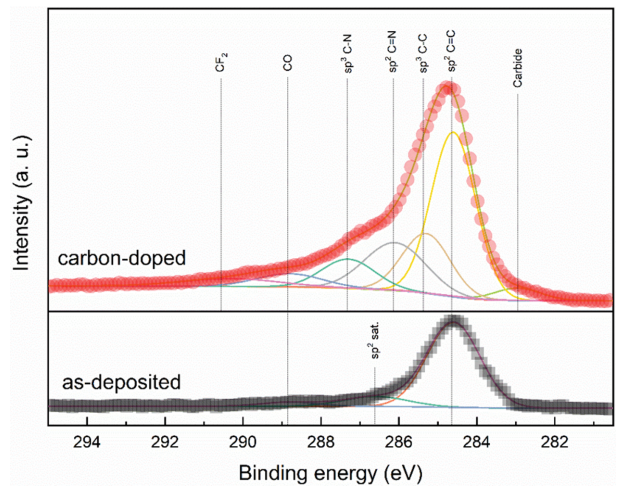


Fig. 2. XPS spectra of as-deposited and carbon doped TiZrN.

너지를 통해 탄소가 TiZrN 내 질소 원자와 치환되었음을 확인하였다. 도핑된 탄소는 탄화물 외에도, sp^2 와 sp^3 혼성화 결합이 혼재하는 상태를 보여주었으며, 이는 비정질 탄소의 형성을 나타내었다. Carbonitride 결합(sp^2 C=N, sp^3 C-N)의 경우, TiZrN의 계면(또는 표면)의 dangling bond 또는 공공을 확산된 탄소 원자가 채운 것으로 판단된다. CO는 레이저 에너지에 의한 산화를 보이며, CF_2 는 페이스트 내 바인더 성분과의 결합을 나타낸다.

Figure 3은 침탄 전후의 TiZrN 코팅층의 단면 TEM 이미지와 inverse FFT(IFFT) 결과이다. 탄소 도핑 전에

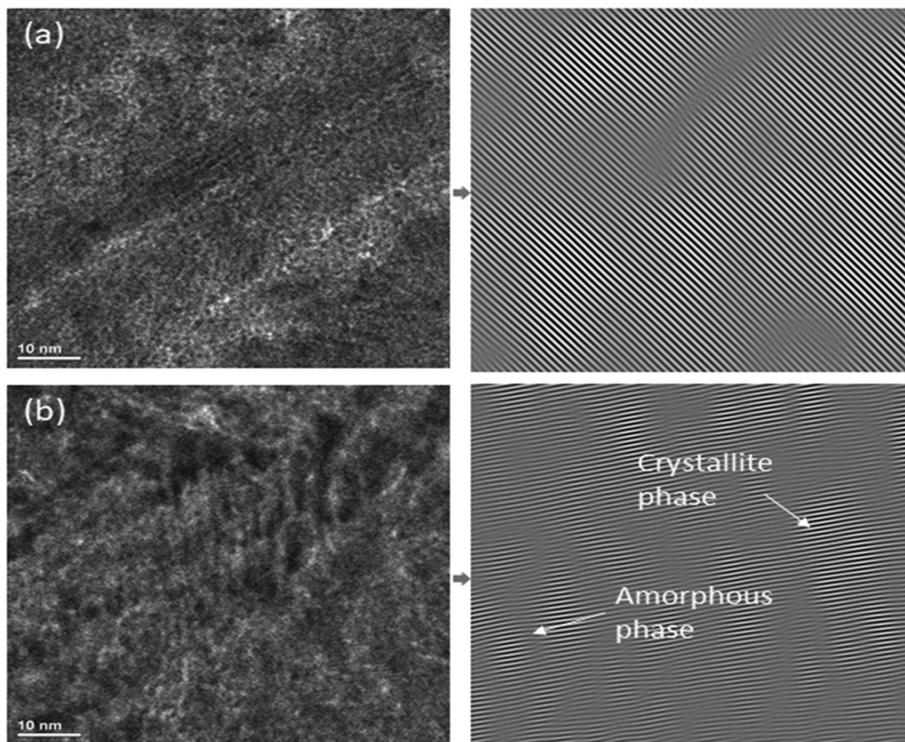


Fig. 3. TEM images and inverse FFT (IFFT) of TiZrN coating before and after laser carburization.

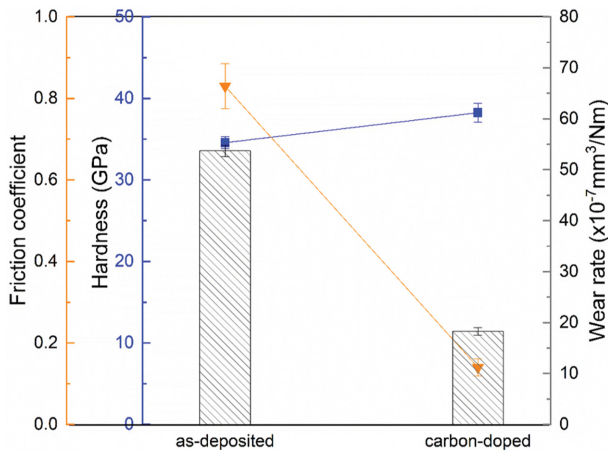


Fig. 4. Hardness and friction coefficient of TiZrN coating before and after laser carburization.

는 Fig. 3a의 IFFT는 비교적 격자가 뚜렷하게 보이는 것과는 달리, 도핑 후 IFFT는 격자 중간에 물결형상이 관찰되면서 비정질 상이 입계에 위치함을 보여주었다 [14,15]. 이는 레이저 열에너지에 의하여 탄소가 입계를 따라 확산하고, 확산된 탄소 간 비정질 탄소를 형성한 것을 나타낸다. 더불어, 4~5 nm의 결정립도 확인 가능하였다.

Figure 4는 침탄 전후 TiZrN 코팅층의 경도 및 마찰계수 변화를 보여준다. 침탄 후 경도는 34.57 GPa에서 38.24 GPa로 증가하였으며, 마찰계수는 0.83에서 0.14로 감소하였다. 향상된 경도는 앞선 XRD 및 XPS에서 탄화물 상이 확인됨에 따라, TiZrN 격자 내 고용된 탄소에 의한 고용체 강화 효과로 설명할 수 있다. 마찰계수는 고용된 탄소가 마모 시험 중 석출되면서 표면에 slip plane을 형성함에 따라 감소한 것으로 판단된다[16].

아울러, 외부 하중에 저항하는 지수로 활용되는 경도와 탄성계수 간의 비율(H/E)은 0.11에서 0.15으로 증가하였으며, wear rate는 $53.71 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 에서 $18.73 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 으로 감소하였다. 이는 입계에 형성된 비정질 탄소가 외부 하중에 대하여 buffer 역할을 수행함을 나타낸다. 이러한 buffer에 의해 탄소가 도핑된 TiZrN 코팅층의 마모를 감소로 마모저항성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

레이저 침탄된 TiZrN 코팅층의 탄소 확산거동으로써 탄소 원자의 침입 또는 치환, 입계의 비정질 탄소 형성과 이에 따른 기계적 특성을 연구·고찰하였다. XRD 패턴 분석결과, TiZrN 코팅층이 레이저에 의해 손상이 발생하지 않았으며 도핑된 탄소가 격자팽창을 나타내었

며 투입된 탄소의 입계 확산에 의하여 결정립의 크기는 감소하였다. 레이저 침탄 전과 후 탄소의 결합상태를 확인하기 위한 XPS회절 패턴 분석결과, 탄소 도핑 후 탄화물(TiC 또는 ZrC), sp^3 C-C 등 다양한 결합 상태를 보였으며, sp^2 와 sp^3 혼성 결합이 혼재로 비정질 탄소의 형성을 확인할 수 있었다. 탄소 도핑 후 TiZrN 코팅층의 단면 TEM 이미지와 IFFT 결과, 입계에 형성된 비정질 상을 관찰하였으며 4~5 nm의 결정립도 확인할 수 있었다. 침탄 후, 마모시험을 통한 마찰계수는 0.83에서 0.14로 감소하였으며, 나노인덴터 측정을 통한 경도는 34.57 GPa에서 38.24 GPa로 증가한 것을 확인하였다. 아울러, H/E는 0.11에서 0.15으로 증가하였고 wear rate는 $53.71 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 에서 $18.73 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 으로 감소하였다. 이를 통해, TiZrN에 레이저 침탄으로 확산된 탄소가 입계에 비정질 탄소가 위치하면서 코팅층의 마모저항성이 향상됨을 알 수 있었다.

감사의글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University.

References

- [1] 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", *Ceram. Int.* 45 (2019) 22368.
- [2] E. Hong and H. Lee, "Microstructure, bonding state and phase formation behavior of carbon-doped TiZrN coating by laser carburization", *Surf. Coat. Technol.* 385 (2020) 125373.
- [3] J. Kim, M. Hong, W. Cho and C. Choi, "Development of carbon composites cured by radiation", *Kor. Ato. Ene. Res. Inst.* 36 (2010) 1.
- [4] Y. Lin, J. Huang, W. Cheng and G. Yu, "Effect of Ti interlayer on mechanical properties of TiZrN coatings on D2 steel", *Surf. Coat. Technol.* 350 (2018) 745.
- [5] M. Abou and I. Ei, "Chemical deposition of zirconium doped tin silicate ion-exchanger and its characterization", *Radi. and Nucl. Chem.* 279 (2009) 333.
- [6] S. Bae, M. Khadem, K. Seo and D. Kim, "Evaluation of tribological characteristics of diamond-like carbon coated plastic gear", *Tribol. Lubr.* 35 (2019) 1.
- [7] T. Kim, S. Jo, J. Lee, H. Cho and H. Lee, "Surface graphitization of carbon-doped TiZrN coatings", *Ceram. Int.* 45 (2019) 1790.
- [8] W. Ji, S. Lee and Y. Moon, "The effect of mixed slurry of Fe and graphite on the characteristics of laser carbu-

- rized surface”, *Korean J. Met. Mater.* 55 (2017) 16.
- [9] D. Seo, Y. Jeong, T. Hwang and Y. Moon, “The effect of hardening methods and process parameters on surface hardening of Ti-6 Al-4V alloy”, *Tran. Mate. Proc.* 28 (2019) 27.
- [10] E. Hong, T. Kim, S. Kim, S. Lee and H. Lee, “Carbon depth profile and internal stress by thermal energy variation in carbon-doped TiZrN coating”, *J. Am. Ceram. Soc.* 104 (2021) 564.
- [11] S. Kang, W. Lee and H. Park, “Characteristics of diamond-like carbon thin films”, *J. Kor. Opth. Opt. Soc.* 5 (2000) 193.
- [12] U. Kim, H. Lee, W. Park and S. Park, “A study on properties of hydrogenated a-C and a-CN thin films prepared by plasma chemical vapor deposition”, *Kor. Inst. Sur. Eng.* (2011) 110.
- [13] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”, *Mate. Sci. Eng.* 37 (2002) 129.
- [14] J. Jang, E. An, I.W. Park, D.G. Nam, I. Jo, J. Lin and J.J. Moore, “Microstructure and mechanical properties of Ti-B-C-N-Si nanocomposite films deposited by unbalanced magnetron sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31 (2013) 061401.
- [15] G.H. Gilmer and H.H. Farrell, “Grain-boundary diffusion in thin films. II. Multiple grain boundaries and surface diffusion”, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4373.
- [16] G. Natarajan, N. Kumar, R. Pandian and S. Amirthapandian, “Grain boundary modification of TiC ultranano-crystalline thin films: Improvement in tribo-physical properties”, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 468.