



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

PVD법을 이용하여 증착한 TiN 박막의 형성 및  
내식특성의 분석

Analysis of corrosion resistance and formation of TiN thin films by  
physical vapor deposition methods



지도교수 김 윤 해

2016년 2월

한국해양대학교 대학원

조선기자재공학과

이 수 빈

본 논문을 이수빈의 공학석사 학위논문으로  
인준함.



위원장 문 경 만  
위원 배 창 원  
위원 김 윤 해



2015년 12월 23일

한국해양대학교 대학원

# 목 차

목차 .....	I
List of Tables .....	IV
List of Figures .....	VI
Abstract .....	VIII
1. 서 론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	6
2.1 증착공정 .....	6
2.1.1 박막의 정의 .....	6
2.1.2 표면처리기술의 발달 및 분류 .....	6
2.1.3 물리적 증기증착(Physical vapour deposition)공정 .....	8
2.2 증착공정에 이용되는 플라즈마 .....	10
2.3 이온 플레이팅 공정 .....	13
2.3.1 이온 플레이팅 공정의 원리 .....	13
2.3.2 이온 플레이팅의 특징 .....	15
2.3.3 이온 플레이팅의 종류 .....	15
2.4 스퍼터링 공정 .....	16
2.4.1 스퍼터링 공정의 원리 .....	16
2.5 TiN의 물리적·기계적 성질 .....	20
3. 실험장비 제작 및 실험방법 .....	23
3.1 실험목표 및 범위 .....	23

3.1.1	시험편 제작 목적 .....	23
3.1.2	시험편 제작 .....	24
3.2	실험장비 제작 .....	27
3.2.1	코팅 증착장비 개요 .....	27
3.2.2	코팅 증착장비 설계 .....	27
3.2.3	진공펌프 .....	30
3.2.4	증착방법 .....	31
3.3	분석방법 .....	33
3.3.1	SEM, XRD 측정 .....	33
3.3.2	내방사선 테스트 .....	33
3.3.3	기계적 특성 테스트 .....	33
3.3.4	붕산수 부식특성 테스트 .....	33
3.3.4.1	붕산수 부식특성 평가방법 .....	34
3.3.5	염수분무 테스트 .....	35
<b>4.</b>	<b>실험결과 및 분석 .....</b>	<b>36</b>
4.1	모재의 특성 분석 .....	36
4.1.1	시험편 제작 및 기계적 특성 .....	36
4.1.2	시험편의 화학성분 분석 .....	44
4.2	TiN 박막의 표면 모폴로지 관찰 .....	46
4.2.1	Ti 박막의 SEM image 분석 .....	46
4.2.2	TiN 박막의 SEM image 분석 .....	48
4.2.3	Ti/TiN 박막의 SEM image 분석 .....	50
4.3	TiN 박막의 결정배향성 관찰 .....	52
4.3.1	TiN 박막의 XRD pattern 분석 .....	52
4.3.2	Ti/TiN 박막의 XRD pattern 분석 .....	58
4.4	내방사선 결과 고찰 .....	60
4.5	기계적 특성 분석 .....	63

4.6 내식특성 분석 .....	65
4.6.1 봉산수에 따른 부식성 .....	65
4.6.2 염수분무에 따른 부식성 .....	70
5. 결 론 .....	75
참고문헌 .....	77



## List of Tables

Table 1.1 Total energy demand prospect status of nuclear power plants .....	3
Table 1.2 Status of nuclear power plants .....	4
Table 2.1 Classification of surface treatment .....	7
Table 2.2 Chemical classification of the deposition process .....	9
Table 2.3 Physical property of Ti .....	20
Table 2.4 Physical and mechanical properties of TiN .....	22
Table 3.1 Chemical requirements (composition, percent) .....	25
Table 3.2 Mechanical requirements – inch products .....	26
Table 3.3 Test environment .....	34
Table 4.1 Mechanical properties of the 1 <sup>st</sup> heat treatment conditions .....	37
Table 4.2 Mechanical properties of the 2 <sup>nd</sup> heat treatment conditions .....	39
Table 4.3 Mechanical properties of the 3 <sup>rd</sup> heat treatment conditions .....	41
Table 4.4 Mechanical properties of the 4 <sup>th</sup> heat treatment conditions .....	42
Table 4.5 Mechanical properties of the 5 <sup>th</sup> heat treatment conditions .....	43
Table 4.6 Test report / sample name : metal specimens (bolt, A193-B7, A) .....	45
Table 4.7 Test report / sample name : metal specimens (bolt, A193-B7, B) .....	45
Table 4.8 Test report / sample name : metal specimens (bolt, A193-B7, A&B) .....	45

Table 4.9	Ti deposition conditions (D.C. Sputtering) .....	47
Table 4.10	1 <sup>st</sup> deposition conditions .....	52
Table 4.11	2 <sup>nd</sup> deposition conditions .....	54
Table 4.12	3 <sup>rd</sup> deposition conditions .....	56
Table 4.14	Ti deposition final conditions .....	58
Table 4.15	TiN deposition final conditions .....	59
Table 4.16	The radiation for Hanbit nuclear power plant .....	61
Table 4.17	Irradiation condition .....	61
Table 4.18	Before irradiation exposure test report .....	62
Table 4.19	After irradiation exposure test report .....	62
Table 4.20	Test report of mechanical properties (Non-coating) .....	63
Table 4.21	Test report of mechanical properties (TiN bolt) .....	64
Table 4.22	Corrosion rate of bolts .....	69
Table 4.23	Code of ASTM D1193-91 .....	71
Table 4.24	Ti deposition final conditions .....	72
Table 4.25	TiN deposition final conditions .....	72
Table 4.26	Neutral salt spray test result A .....	74
Table 4.27	Neutral salt spray test result B .....	74



## List of Figures

Fig. 1.1 Top 10 nuclear generation countries .....	2
Fig. 2.1 Vacuum deposition technology .....	9
Fig. 2.2 What is plasma? .....	10
Fig. 2.3 Process of formation for ion-plating .....	14
Fig. 2.4 Process of formation for sputtering .....	19
Fig. 2.5 Crystal structure of TiN .....	21
Fig. 2.6 Phase diagram of Ti-N .....	22
Fig. 3.1 Hybrid coating chamber .....	28
Fig. 3.2 Side view of hybrid coating chamber .....	29
Fig. 3.3 Drawing of rotary pump and booster pump .....	29
Fig. 3.4 The actual connection state of the rotary pump and booster pump .....	31
Fig. 3.5 Boric acid corrosion test equipment .....	35
Fig. 4.1 Bolt manufacturing process .....	36
Fig. 4.2 The graph of 1st Q-T temperature .....	37
Fig. 4.3 The graph of 2 <sup>nd</sup> Q-T temperature .....	39
Fig. 4.4 The graph of 3 <sup>rd</sup> Q-T temperature .....	41
Fig. 4.5 The graph of 4 <sup>th</sup> Q-T temperature .....	42
Fig. 4.6 The graph of 5 <sup>th</sup> Q-T temperature .....	43
Fig. 4.7 Test bolt piece size 22.23 mm · 160 mm .....	44
Fig. 4.8 After testing B7 bolt A and B .....	44
Fig. 4.9 SEM images for top surface and cross section of Ti thin films deposited at different working vacuum conditions .....	47
Fig. 4.10 SEM images for top surface and cross section of TiN thin films deposited at different working vacuum conditions .....	49

Fig. 4.11 SEM images for top surface and cross section of Ti/TiN thin files deposited at different coating times .....	51
Fig. 4.12 TiN XRD Pattern based on 1 <sup>st</sup> conditions .....	53
Fig. 4.13 TiN XRD Pattern based on 2 <sup>nd</sup> conditions .....	54
Fig. 4.14 Scratch test result based on 2 <sup>nd</sup> conditions .....	55
Fig. 4.15 TiN XRD pattern based on 3 <sup>rd</sup> conditions .....	56
Fig. 4.16 Micro-hardness depending on the working vacuum degree	57
Fig. 4.17 Ti/TiN XRD pattern based on final conditions .....	59
Fig. 4.18 Sample bolts for corrosion rate test .....	65
Fig. 4.19 Non-coating bolt after corrosion rate testing .....	66
Fig. 4.20 Ti bolt after corrosion rate testing .....	66
Fig. 4.21 Ni coating bolt after corrosion rate testing .....	67
Fig. 4.22 Ti/TiN coating bolt after corrosion rate testing .....	68
Fig. 4.23 TiN/Ag-coating bolt after corrosion rate testing .....	68
Fig. 4.24 The graph of corrosion rate .....	69
Fig. 4.25 Neutral salt spray test result of non coating bolt .....	73
Fig. 4.26 Neutral salt spray test result of Ti/TiN bolt (15min) .....	73
Fig. 4.27 Neutral salt spray test result of Ti/TiN bolt (30min) .....	73
Fig. 4.28 Neutral salt spray test result of Ti/TiN bolt (45min) .....	73

# PVD법을 이용하여 증착한 TiN 박막의 형성 및 내식특성의 분석

Analysis of corrosion resistance and formation of TiN thin films by  
physical vapor deposition methods

Lee, Subeen

Department of Marine Equipment Engineering  
Graduate School of Korea Maritime & Ocean University

## Abstract

Recently, the lifetime extension of nuclear power plant is rearing so it is necessary to have facility safety management and economical management.

However, when bolts in nuclear power plant are replaced and turbine overhauls for nuclear power plant are disassembled, there are lot of problems due to an occurrence of stuck bolt in clamping part. In order to solve these problems, first, hybrid vacuum chamber was designed and manufactured which can deposit Arc ion plating and Sputtering. So with the method of Arc ion plating and Sputtering, we used the machine to deposit TiN on A913 B7 bolt.

The compositions and characteristics of the bolt which are XRD and SEM and the mechanical properties of tensile strength, yield strength

and elongation were analyzed and through corrosion rate test, neutral salt spray test, block test and irradiation exposure test, it was tested how long the bolt can endure various conditions in nuclear power plant. In the result of observation of SEM and XRD, the continual and even coating layer was clearly seen. In the test of corrosion characteristics of a boric acid solution, TiN coating bolt showed the least corrosion rate and had the least external transition.

Characteristics of the base material were not changed due to the coating deposition. The coating deposition does not interfere with the base material characteristics. Through the neutral salt spray test, the TiN bolt was able to endure in brine for 200 hours.

Through Irradiation exposure test, the specimen's test result was confirmed that the mechanical properties are preserved comparing to radiation gamma irradiation before. When this TiN coating bolt are used to a nuclear power plant, lifetime can be extended compared to conventional bolt, but it needs to be checked what kind of properties are required additionally.

KEY WORDS: PVD, Plasma, Arc ion plating, Sputtering, TiN

## 제 1 장 서 론

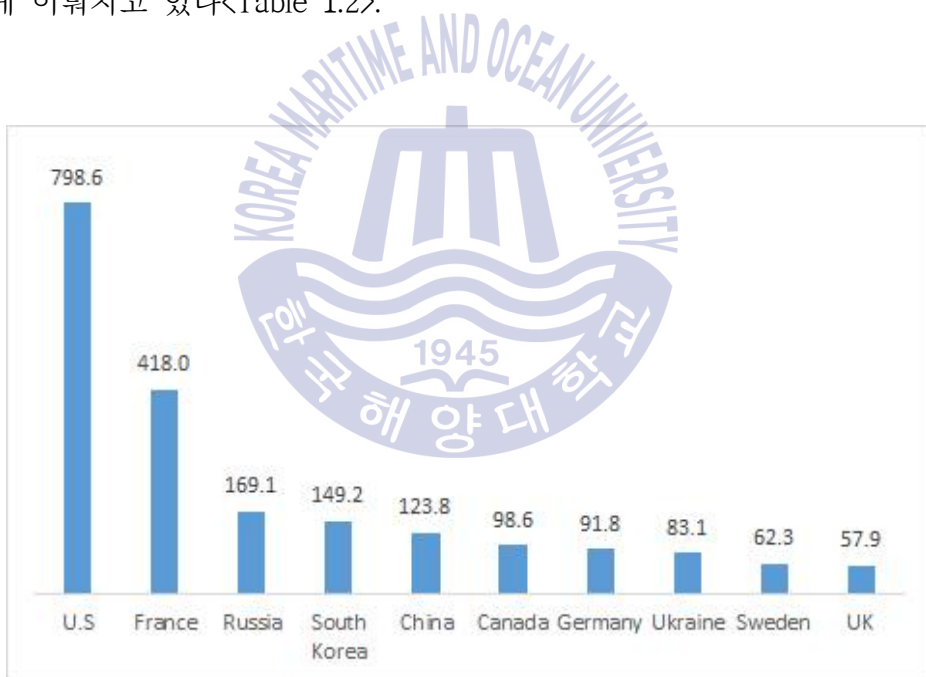
지금 세계는 국제 유가 불안정, 기후변화 협약에 따른 온실가스 배출 문제 등을 해결할 수 있는 에너지로써 지속적으로 원자력 에너지를 선택하고 있다. 경제적이며 친환경적인 에너지 확보가 곧 국가 경쟁력임은 물론 국가 안보와도 직결되므로 미국, 러시아, 영국 등 에너지 선진국들은 신규원전 건설과 더불어 계속운전을 활발하게 진행하고 있다. 우리나라 또한 Fig. 1.1에서 보는 것과 같이 미국, 프랑스, 러시아에 이어 세계 원자력 발전량 4위를 차지하고 있으며, 전 세계 총에너지 수요 전망을 살펴보면 원자력은 지속적 설비 증가의 영향으로 2035년까지 연평균 3.28%로 증가할 전망이다. 2011년 원자력 에너지의 비중이 11.7%인 것에 반해 2035년에는 18.5%까지 확대될 것으로 예측되며 이와 관련한 총에너지 수요전망은 Table 1.1에 나타내었다.

고유가 시대 에너지 수급의 불안정과 세계 기상이변의 주범인 이산화탄소 배출이 이슈가 되면서 적은 비용으로 에너지를 생산하며 이산화탄소 배출규제를 만족시키는 원자력 에너지는 후쿠시마 원전사고 이후에도 많은 나라에서 가장 현실적인 에너지로 선택되고 있고, 이에 따라 계속운전의 중요성이 대두되고 있다.

계속운전이란 운영허가 기간이 만료되어 가는 원자력 발전소에 대해 관계법령에 따라 안전성을 평가하여 안전성이 검증되었을 경우 10년간 운전을 계속하는 것을 일컫는다. 계속운전을 위한 우리나라의 안전성 평가기준은 외국보다 강화된 요건으로써 주기적 안전성평가, 주요기기 수명평가, 방사선 환경영향평가를 시행토록 규정하고 있다. 계속운전은 '원자력법 시행령( '05년 9월 14일) 및 시행규칙( '05년 9월 23일) 개정된 이후

원자로 시설의 계속운전 평가를 위한 기술기준 적용에 관한 지침 고시(원자력안전위원회 고시 제2012-25호) 개정(2012년 1월 20일)에 이르기까지 관련 법령 및 규정에 따라 진행된다.

국내 원자력 발전량으로는 국내 원자력발전의 원년인 1978년에 2,324 GWh를 발전하여 전체 발전량의 7.4%에 불과하였으나, 2014년도에는 156,406 GWh를 발전하여 전체 발전량의 30%를 차지하고 있다. 2015년 9월 현재 고리 4기, 신고리 2기, 월성 4기, 신월성 2기, 한빛 6기, 한울 6기 등 총 6곳에 24기가 운전 중에 있으며, 최근 발전소의 계속운전의 필요성에 대한 요구가 확산됨에 따라 각종 원전 부품들의 교체 및 정비가 활발하게 이뤄지고 있다<Table 1.2>.



<Fig. 1.1> Top 10 nuclear generating countries, 2014 (unit : billion kWh)

〈Table 1.1〉 Total energy demand prospect status of nuclear power plants (unit : million Toe)

Item	2011	2025	2030	2035	Average annual increasing rate (%)
Coal	83.6 (30.3)	100.2 (28.3)	107.7 (29.1)	112.4 (29.7)	1.24
Oil	105.1 (38.1)	111.0 (31.3)	107.1 (29.0)	101.5 (26.9)	△0.15
Natural gas	46.3 (16.8)	64.8 (18.3)	69.8 (18.9)	73.3 (19.4)	1.93
Water power	1.7 (0.6)	1.7 (0.5)	1.9 (0.5)	2.0 (0.5)	0.70
Nuclear power	32.3 (11.7)	59.6 (16.8)	65.3 (17.7)	70.0 (18.5)	3.28
New regeneration energy	6.6 (2.4)	16.8 (4.7)	18.0 (4.9)	18.8 (5.0)	4.44
Total	275.7 (100.0)	354.1 (100.0)	369.9 (100.0)	377.9 (100.0)	1.32

<Table 1.2> Status of nuclear power plants

Reactor / Classification		Location	Reactor type	Capacity (MWe)	Commercial operation
Kori	#1	Gijang, Busan	PWR	587	' 78. 4.29
	#2			650	' 83. 7.25
	#3			950	' 85. 9.30
	#4			950	' 86. 4.29
Shin-Kori	#1		PWR	1,000	' 11. 2.28
	#2			1,000	' 12. 7.20
Wolsong	#1	Yangnam, Gyeongju	PWR	679	' 83. 4.22
	#2			700	' 97. 7. 1
	#3			700	' 98. 7. 1
	#4			700	' 99.10. 1
Shin-Wolsong	#1		PWR	1,000	' 12. 7.31
	#2			1,000	' 15. 7.24
Hanbit	#1	Yeonggwang, Jeollanamdo	PWR	950	' 86. 8.25
	#2			950	' 87. 6.10
	#3			1,000	' 95. 3.31
	#4			1,000	' 96. 1. 1
	#5			1,000	' 02. 5.21
	#6			1,000	' 02.12.24
Hanul	#1	Ulchin, Gyeongsangbukdo	PWR	950	' 88. 9.10
	#2			950	' 89. 9.30
	#3			1,000	' 98. 8.11
	#4			1,000	' 99.12.31
	#5			1,000	' 04. 7.29
	#6			1,000	' 05. 4.22
Total		-	-	20,716	-



이렇게 계속운전과 장기운전이 중요시되고 있는 원자력발전소에서 각종 기계의 체결볼트 교체 및 터빈 정비(overhaul)를 위한 분해 시, 볼트 체결 부분의 고착이 발생하여 설비 분해에 여러 가지 애로사항이 많이 생긴다. 특히, 체결 볼트는 고온·고압의 상태에서 크리프(creep), 스텍(stuck)현상의 발생이 빈번하여 정비(overhaul)시간이 예상보다 길어지는 경우가 많다 [1][2][3].

따라서 장시간 체결을 함에도 고착이 발생되지 않는 볼트, 분해 시에도 쉽게 분리가 되고 고온·고압의 상태를 견딜 수 있는 볼트에 대한 필요성이 증가하고 있다.

본 연구에서는 건식 프로세스인 PVD (Physical vapour deposition)의 아크이온플레이팅(arc ion plating) 및 스퍼터(sputtering) 방법을 통해 볼트에 TiN을 증착하여 보았다. PVD의 특징인 무공해 진공 프로세스를 통해 코팅막 내 세공(porosity)이 적고, 고밀도의 양질막이 생성 가능한 점에 주목하여 원재료의 특성에 영향을 미치지 않는 하이브리드 코팅증착 장비를 통해 볼트에 TiN을 증착하고 여러 성능 테스트를 실시하였다. 볼트 소재의 특성을 분석하였다. 표면 모폴로지 및 결정배향성을 분석하는 것은 물론 내방사선 테스트 및 기계적 특성 테스트를 실시하였고, 내식특성 분석을 위해 붕산수 테스트 및 염수 분무 테스트도 실시함으로써 TiN박막이 증착된 볼트에 대해 원자력발전소의 사용 가능 여부에 대한 적합성을 알아보고자 하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 증착공정

#### 2.1.1 박막의 정의

박막이 일상생활에 사용되어진 것은 아주 오래전부터의 일이다. 이러한 박막은 그 기계적인 성질이 3차원 물체의 성질과는 판이하게 다르다. 예를 들어, 박막의 강도는 열처리가 잘된 3차원 물체인 벌크(bulk)에 비해 200배 이상으로 나타난다. 이처럼 박막은 표면 대 체적의 비에 있어서 표면이 아주 크기 때문에 여러 가지에서 체적의 특성과는 다르다. 박막이란 전기적, 결정적 특성이 양 표면에 의해 지배되는 경우이고, 그 두께는 단원자층, 단분자층의 것에서부터 약 5  $\mu\text{m}$  까지를 기준으로 두나, 경우에 따라서는 그 한계가 달라질 수 있다[4][5].

#### 2.1.2 표면처리기술의 발달 및 분류

표면처리의 발달은 1950년 후반에 완구 등의 장식코팅으로 시작되었다. 그 이후 많은 분야에서 증착기술의 적용이 급격히 확대되고 성장되었다. 1989년에 전 세계적으로 표면증착 기술이 적용된 장비는 약 60억불로 산정되며, 이 시기에 60억불의 장비들로 600억불의 부품이 생산되었고, 이 부품이 사용된 최종 제품이 6000억불에 달하였다. 표면처리 산업의 연구 개발에는 대단히 많은 비용이 투입되고 있다. 일본은 특히 DLC (diamond-like carbon) 코팅 연구개발비로 1억 5천만 불이 사용되었다. 전 세계적으로 내마모코팅 분야에는 1천만 불 이상이 개발비로 사용되는 등 매년 증가하고 있다.

표면처리기술은 Table 2.1과 같이 크게 건식법(dry process)과 습식법(wet process)로 나눌 수 있다.

<Table 2.1> Classification of surface treatment

Classification of surface treatment	Dry process	Physical vapour deposition	Vacuum evaporation
			Sputtering
			Ion plating
			Ion beam implantation
		Thermal spray	Atmosphere
		Vacuum	
	Wet process	Chemical vapour deposition	Thermal CVD
			Plasma CVD
			Photo CVD
		Electro deposit	Cathodic extraction
			Anodic oxidation
		Electroless deposit	Reduction
Chemical reaction			

### 2.1.3 물리적 증기증착(Physical vapour deposition)공정

물리적 증기증착이라고 불리는 PVD는 진공 중에 금속을 기화시켜 기화된 금속 원자가 산화하지 않은 상태로 방해물 없이 피도금물에 도금이 되는 것을 일컫는다. 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법으로 분류가 되며 PVD법은 알루미늄, 티탄이나 고융점(high melting point) 재료의 도금이 가능하고, 진공 중에 금속과 비금속 원자를 이온화하여 반응시키면, 탄화 티탄, 질화 티탄, 질화알루미늄, 탄화규소 등의 내마모성, 내열성 및 기타 기능성이 있는 화합물 피막을 도금할 수 있다[6][7][8].

이중 가장 널리 쓰이는 방법이 진공증착인데 박막 제조방법이 간단하며, 이 방법으로 박막이 만들어지기 위해서는 몇 가지 물리적 단계를 거친다.

- ① 증발이나 기체 상태로 승화되어 물질이 이송되면서 증착된다.
- ② 증발원에서 기관까지 원자나 분자형태로 이송된다.
- ③ 이들 입자가 기관 상에서 성막 된다.
- ④ 기관 상에서 그들의 결합상태에 따라서 재배치되거나 정리된다.

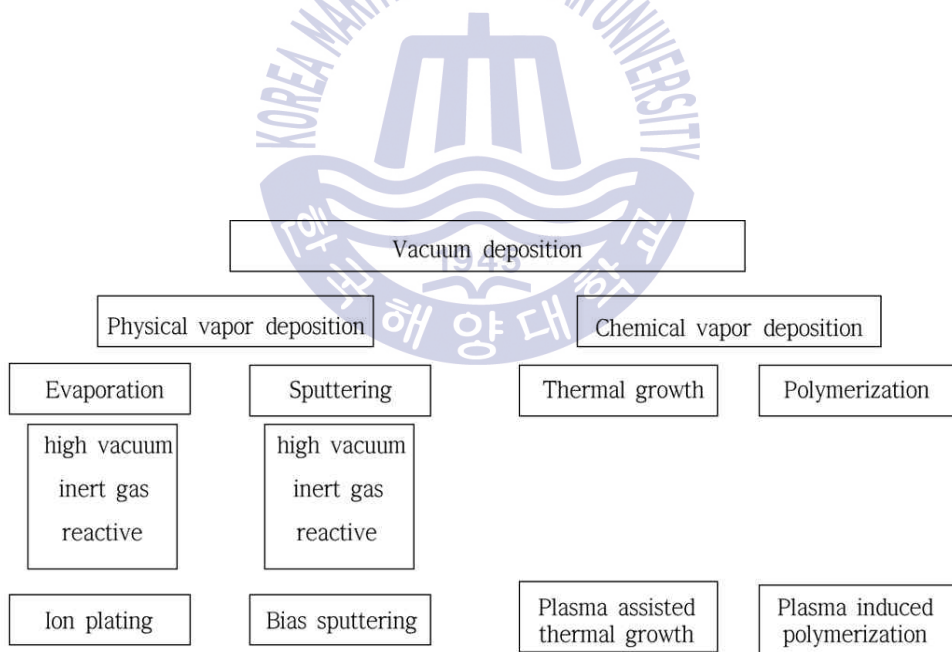
액체가 증기로 되어 수송되고 성막 되는 과정을 증착(evaporation)이라고 하고, 고체가 바로 증기가 되어 수송되는 것을 승화라 하며, 이것이 박막이 되는 기본 구조다.

모든 물리증착 공정은 이온 플레이팅이라고 할 수 있다. 반면에 이온 플레이팅 공정의 가장 중요한 점은 기관에 걸어진 바이어스로 인한 이온 조사(bombardment)에 의하여 증착 층이 형성되는 것이다.

박막증착 공정을 화학적인 방법으로 분류하면 Table 2.2와 같이 분류된다. 화학적인 접근과는 달리 물리적인 방법으로 분류하면 Fig. 2.1과 같이 분류 된다[9].

<Table 2.2> Chemical classification of the deposition process

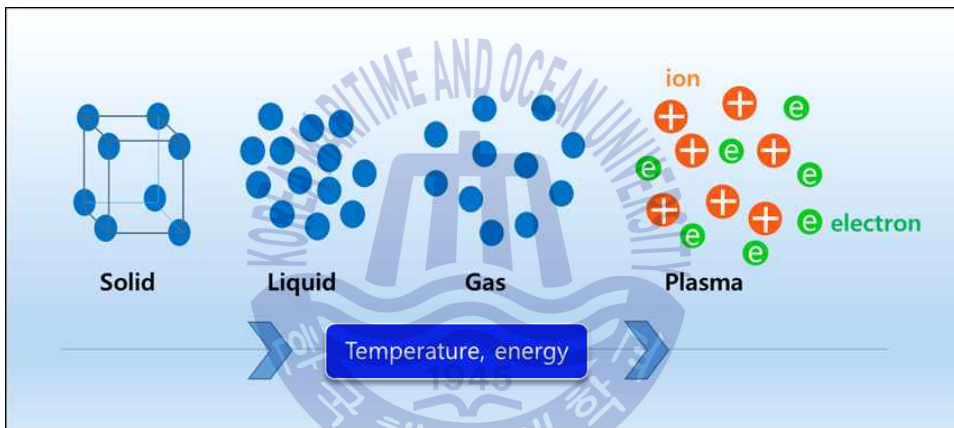
Basic	Method
Formation from the medium	Electroplating Ion plating Chemical reduction Vapor phase Plasma reaction
Formation from the substrate	Gaseous anodization Thermal Plasma reduction



<Fig. 2.1> Vacuum deposition technology

## 2.2. 증착공정에 이용되는 플라즈마

물질의 상태는 Fig. 2.2와 같이 네 가지 상태로 나눌 수 있는데, 곧 고체, 액체, 기체, 플라즈마이다. 기체 상태에 있던 물질에 충분한 에너지가 공급되면 기체들이 매우 높은 에너지를 가지고 서로 충돌하게 된다. 이때 공급되는 에너지가 이온화 에너지보다 더 높아지면 원자/분자의 전자가 원자로부터 떨어져 나오게 된다. 전자가 떨어진 원자/분자는 이온이 되고 이를 이온화(전리)라고 한다. 이렇게 전자와 이온이 서로 분리되어 있는 상태가 바로 플라즈마 상태이다[9].



<Fig. 2.2> What is plasma?

즉, 최외각 전자가 궤도를 이탈함으로써 자유전자가 되어 양전하를 띠게 되며 분자 혹은 원자와 음전하를 갖는 전자가 생성되어 이러한 양전하의 이온과 전자들이 다수가 모여 전체적으로 전기적인 중성을 갖으며 이렇게 구성된 입자들의 상호작용에 의해서 독특한 빛을 방출하며 입자들의 활발한 운동 때문에 높은 반응성을 갖게 되는데 이러한 상태를 이온화한 기체 또는 플라즈마라고 부르는 것이다. 전자를 어떻게 가속 시키느냐, 또는 플라즈마가 형성되는 상황의 전자밀도나 그 때의 온도에 의해서 다양한 플라즈마가 형성된다.

플라즈마는 처음에는 방전물리학에 등장하였는데, 전자공학을 비롯하여 천문학에 이르기까지 여러 분야에 관계가 있고, 전 우주의 99%는 원자 상태가 아닌 플라즈마 상태로 되어있다. 항상 둥근 모양을 하고 빛나고 있는 태양은 플라즈마의 일종이며, 그렇기 때문에 그와 같이 큰 에너지를 방출할 수 있는 것이다. 지구는 고온 플라즈마 덩어리인 태양의 외기로부터 자장에 의하여 저온영역으로 유지되는 것이다.

일반적으로 천체 플라즈마, 핵융합 플라즈마는 고온 플라즈마로, 공업적인 증착처리에 사용이 되는 것은 저온 플라즈마로 분류된다. 고온 플라즈마에서는 완전해리에 가깝고, 저온플라즈마에서는 불완전 상태가 된다.

증착 공정에서 사용되는 글로우 방전 플라즈마(glow discharge plasma)는 부분적으로 이온화되고 대략적으로 +, - 입자가 비슷하게 포함된 낮은 압력의 기체이다. 이러한 플라즈마의 특성은 전자와 이온 사이의 질량 차이에 의한 결과인데, 전기장이 이온화 된 가스에 가해졌을 때 에너지는 이온보다 전자로 더 빠르게 전달된다. 더군다나 탄성 충돌에서 전자로부터 무거운 입자(원자, 분자, 이온)로의 운동에너지의 전달은, 전자와 무거운 입자의 질량비에 비례하므로 대단히 작다(약  $10^{-5}$ 정도로). 결과적으로 낮은 압력에서 전자는 무거운 입자와의 충돌 중에 이온화가 될 높은 가능성을 지닌 충분한 운동 에너지를 축적할 수 있다. 이런 여기된 원자나 이온의 생성 그리고 표면과 성장하는 막과의 상호작용은 재료처리공정에서 낮은 압력의 글로우방전이 중요한 역할을 하는 이유 중의 하나이다. 이 글로우 방전이 응용되는 예는 스퍼터 증착, 활성화된 반응성 증발, 이온 플레이팅, 플라즈마 화학증착법, 플라즈마 중합, 플라즈마 에칭이 있다.

일반적으로 증착에 사용하는 플라즈마는 전기적으로 중성인 부분적으로 이온화된 기체(partially ionized gas)를 말한다. 물론 이 기체에는 중성원소, 전자, 이온, 여기된 중성원소, 그리고 광자가 존재하고 분자가스의 경우는 이 분자가스가 분해된 가스인 라디칼(radical)이 존재한다. 중성원소가 이온화된 비율은 약  $10^{-6} \sim 10^{-2}$  정도이다.

또한 플라즈마 내에는 전자의 밀도와 이온의 밀도가 거의 같은 상태로 존재하게 된다. 따라서 이 플라즈마는 물론 전체적으로는 중성이나 전자 이온이 존재하여 내부에 존재하는 전기장에 따라 전하가 이동을 함으로 전기가 통하는 전도성 기체가 되기도 한다. 이들 플라즈마 내 전자와 이온은 이온화과정(ionization process)에 의해 생성되며 다시 벽이나 다른 중성원자에서 전자와 이온이 재결합(recombination)하고 확산(diffusion)하여 소멸된다.

플라즈마 내 서로 인접한 전자와 이온은 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)에 의해 서로 당겨서 중성화 될 것 같으나 한 전자를 보았을 때 주변 각 방향에 다른 이온들도 존재하여 이들 이온으로 인한 정전기적 힘(electrostatic force)도 존재하게 되고 이들 서로간의 정전기적 힘이 서로 상쇄되므로 인해서 플라즈마 내에 있는 전자나 이온은 중성원소와 마찬가지로 주변으로부터의 정전기적인 힘이 없는 자유입자(free particle)와 같이 거동하게 된다. 또한 플라즈마 내에서는 앞서 설명한 바와 같이 전자와 원자나 분자의 충돌로 인하여 여기 되고 이완됨으로 인하여 광자가 방출되어 빛을 발하게 된다.

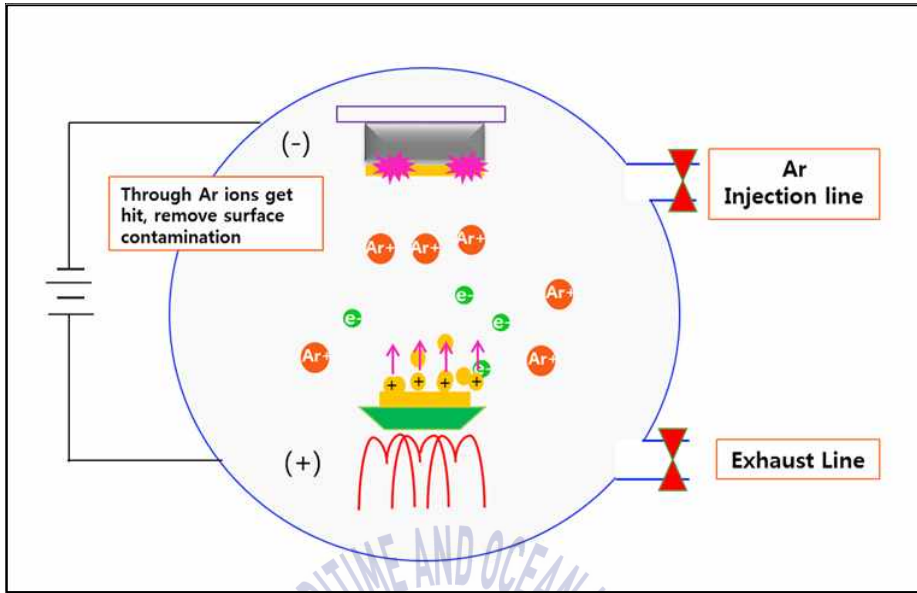
실제로 보면 우리가 많이 보는 형광등이나 네온사인들이 플라즈마이다. 이 형광등이나 네온사인 내부에는 강한 전기장에 의해 생성된 이온과 전자가 존재하며 전자가 내부에 강한 전기장에 의해 가속이 되어 중성원자를 이온화시킨다. 그리고 또한 여기 시키며 이온화되어 발생된 이온과 전자는 다시 벽으로 확산해서 중성화되고 여기된 원자나 분자는 기저상태로 돌아가면서 빛을 내게 됨으로써 일정한 전자 혹은 이온밀도를 유지하는 플라즈마 상태를 갖는다[10].



## 2.3 이온 플레이팅 공정

### 2.3.1 이온 플레이팅 공정의 원리

이온 플레이팅(ion plating)은 1964년 D.Mattox [11]에 의해 처음으로 개발되었다. 이온 플레이팅은 일부 이온화된 금속증기가 박막(thin film)과 모재(substrate) 사이의 밀착력을 증가시키는 것으로써, 증착 중에 모재의 표면과 증착되고 있는 박막이 고에너지의 이온유동(ion flux)과 중성자의 영향을 받는다. 이온 플레이팅의 방전에 의해 증착되는 물질은 일반적인 증발(evaporation)법과 비슷하지만, 증착되는 물질은 플라즈마 영역(plasma region)을 통과하면서 이온화되어 모재에 이르게 된다. 이러한 증착 증기를 응축시키기 위해 모재에 높은 음극 전압(cathode voltage)을 인가시키는 방법과 비전도성 시편에는 라디오 주파수(radio frequency, RF) 전압을 인가하는 방법이 제시되었다. 이러한 이온 플레이팅은 부가의 이온빔(ion beam)을 사용하여 고진공(high vacuum)의 영역에서도 증착이 가능하게 되었으며, 그 외에도 1970년대 말 저전압(low voltage), 고전류(high current) 등의 플라즈마 전자빔으로부터 분사시켜 증기분자들을 보다 활성화시키고 이온화시키는 중공 음극 방전(hollow cathode discharge, HCD)법이 개발되었다. 1980년대에는 증발시키고자 하는 물질에 저전압, 고전류를 인가시켜 전기적 아크(arc)를 표면에 유발시킴으로써, 보다 높은 플라즈마 밀도와 강력한 아크방전을 발생시키는 아크 이온 플레이팅(arc ion plating)이 개발되었다[12][13].



〈Fig. 2.3〉 Process of formation for ion-plating

이온 플레이팅이란 진공 증착 대신에 플라즈마 속에서 증착하는 것을 말한다. 플라즈마에서 꺼낸 이온이 중요한 역할을 하기 때문에 이온을 사용하는 도금이라는 뜻으로 이온플레이팅이라고 이름을 붙여졌다. 물론 이온만이 기판에 들어가는 것이 아니고, 기판에는 증발 분자(원자) 외에 가스 분자와 전자, 그리고 가스 이온이 들어간다.

플라즈마 속에서 증착하는 것과 진공 증착하는 것의 차이점은, 진공 증착에서는 증발원에서 증발한 분자(원자)가 곧바로 기판에 날아와 퇴적하기만 한다. 물론 진공 용기 속의 잔류 기체도 기판 표면에 날아오는데, 그것은 전체적으로 보면 무시할 수 있을 만큼 작다. 그래서 이온 플레이팅 쪽이 증발 분자 이외의 입자(이온, 전자, 가스분자)가 진공 증착에 비해서 더 많이 기판에 들어간다.

전자는 기판에 들어가도 단순하게 열적인 작용밖에 하지 않는데, 이온은 열적인 작용 외에 더 격렬한 작용도 한다. 그 작용은 대략 다음 세 가지이다.

- (1) 스퍼터링
- (2) 이온 주입과 그에 따르는 이온 믹싱
- (3) 표면 화학 반응 촉진 작용

### 2.3.2 이온 플레이팅의 특징

D. M. Mattox에 의해 개발되고 1974년 미국 특허 등록된 이온 플레이팅(ion plating) 공정은 모재의 표면 또는 증착 층에 매우 높은 운동에너지를 갖는 이온들의 충돌에 의해 계면이나 코팅 층이 변화되는 증착과정을 총칭하는 것으로, 진공( $10^{-2} \sim 10^{-6}$  torr)중 증발 원으로 부터 금속을 증발시키고 진공 용기 내 불활성가스와 반응가스를 장입하고 시편에 음극전압을 인가하여 증발된 금속과 반응가스, 불활성 가스 등이 플라즈마(plasma) 상태로 이온화(ionization)되거나 여기상태(excitation state)로 되어 기관표면에 박막을 형성하게 된다. 이온 플레이팅은 증발원을 가지는 것으로 스퍼터링(sputtering)과 다르게 프로세스로서는 진공증착(evaporation)을 발전시킨 증착법이다[14][15].

이온 플레이팅의 종류는 증발 금속의 이온화 방법과 증발 방법에 따라 분류하게 된다. 이온화 방법으로 가스플라즈마(gas plasma), 전자, 광 에너지 등이 이용되지만 대부분 가스플라즈마(gas plasma)를 이용하고 있다.

### 2.3.3 이온 플레이팅의 종류

먼저 DC법이 있다. DC법은 Mattox에 의해 처음으로 실용화된 직류 2극법으로 Mattox법이라고도 부른다. 진공 중에서 Ar가스와 반응가스를 장입하고 기관에 음극전압을 인가하여 증발된 금속과 반응가스, 불활성 가스들이 플라즈마 상태로 이온화 되거나, 여기상태로 되어 기관 표면에 박막을 형성하게 된다.

두 번째로 RF법은 Murayama [16]에 의해 개발된 방식으로 RF(radio frequency, 13.56MHz) coil을 진공 용기 중에 설치하여 플라즈마를 발생시

켜 이온화하거나 활성화된 입자로 여기 시켜 증착시키는 방식이다. RF법은  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  torr 정도의 높은 진공도에서도 대단히 안정한 플라즈마를 유지할 수 있으며 입자간의 충돌이 적어 높은 에너지의 입자가 시료에 충돌하므로 스퍼터 세척(sputter cleaning) 효과가 뛰어나다. 또한 기판의 온도 상승효과가 적기 때문에 플라스틱의 코팅에도 적합하다.

마지막으로 ARE법이 있는데, ARE(activated reactive evaporation)법은 R. F. Bunshah [17]이 개발한 방식으로 대체로 증발원, 가스공급 장치, 활성화 보조전극(auxiliary electrode), 시편 홀더(holder)로 구성된다. 냉각수에 cooling되는 Cu crucible에 전자빔에 의해 금속물질을 증발시키고, 가스공급 장치를 통해서 공급되는 가스를 활성화 보조전극으로 이온화하고 반응성이 높은 이온들과 활성 입자들을 반응시킴으로써 박막을 형성하게 된다[18][19].

## 2.4 스퍼터링 공정

### 2.4.1 스퍼터링 공정의 원리

진공용기 내에 스퍼터링은 제작하고자 하는 박막의 성분으로 구성된 타겟에 고에너지의 입자를 충돌시켜 입사된 입자로부터 운동량을 타겟 입자에 전달하여 타겟 입자가 기판에 증착하도록 하는 물리 기상 증착법(PVD)의 한 방법이다.

타겟에 충돌시키는 고에너지의 입자로는 글로 방전이나 이온 빔 원(source)로부터 생성된 이온을 이용하여 음으로 대전된 타겟에 충돌시켜 타겟 입자에 운동량을 전달한다. 타겟에 충돌한 이온은 타겟 표면에서 바로 반사, 전자를 얻어 중성화 되어 반사, 이차 전자 방출, 타겟 원자를 방출 시키거나 타겟 표면으로 함몰되어 에너지를 잃게 된다. 표면으로 입사한 이온에 의해 타겟 원자가 튕겨져 나오기 위해서는 최소한 두 개 이상의 타겟 원자가 충돌에 참여하여야 한다. 이러한 이온과 타겟 원자와의 연쇄적인 충돌과정을 충돌캐스케이드(collision cascade)라고 한다. 이러한

충돌과정에서 대부분의 에너지는 타겟의 격자 진동을 통해 타겟 내부의 열에너지로 소모되며 약 1%만이 튕겨 나오는 타겟 원자로 전달된다 [20][21][22].

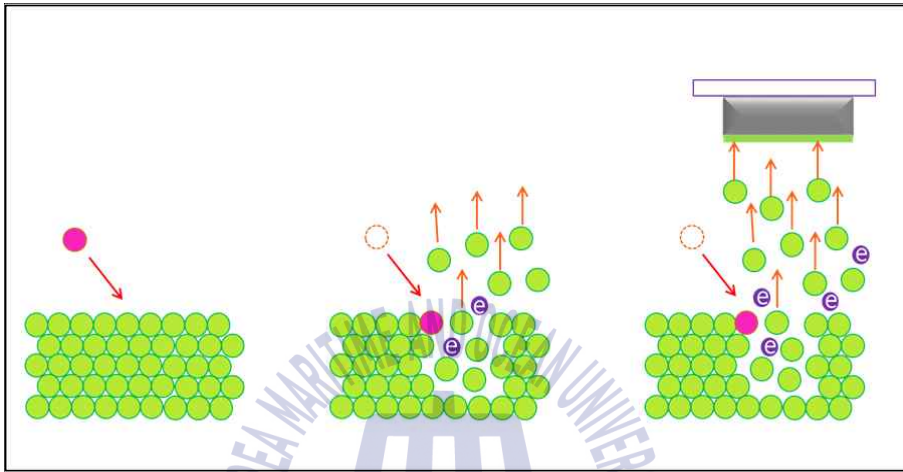
진공 용기 내에 도입한 아르곤, 네온 등의 불활성가스를 이온화하고, 그 이온을 타겟(target) 이라고 하는 고체시료 표면에 충돌시키면 타겟의 원자나 분자 또는 클러스터(cluster)를 중성상태로 튀어나오게 하여 기판 상에 부착시키는 코팅방법을 스퍼터링 또는 스퍼터라고 한다. 이와 같은 현상은 1852년 W. R. Grove에 의해 최초로 관측된 것으로 알려져 있다.

스퍼터링은 일반적으로 높은 에너지를 가진 이온을 타겟에 충돌시킴에 의해 타겟 표면에서 중성 원자가 튀어나오는 현상을 말한다. 이때 1개 이온의 충격에 의해 타겟 표면에서 튀어나온 원자의 수를 스퍼터율(atoms/ion)이라고 한다. 이 스퍼터율이 크면 클수록 막의 형성속도는 크게 된다. 스퍼터율은 입사이온의 에너지, 입사 이온의 종류, 입사각도, 타겟 재료와 밀접한 관계가 있다. 스퍼터링 방식은 플라즈마를 직접 이용하는 방식과 플라즈마를 이온화원으로서 이온빔을 이용하는 방식으로 크게 분류할 수 있다. 최근에는 기판온도가 저온에서 고속의 스퍼터링이 행해지는 마그네트론 방식이 많이 이용되고 있다. 즉, 이것은 전자계 중에 유도된 전자의 나선운동을 이용한 방전현상에 의한 고밀도 플라즈마를 활용한다. 타겟으로는 대부분의 모든 재료를 사용할 수 있다. 그 종류로서는 조성이 균일한 단일 재료를 사용한 1종류의 타겟, 2종류 이상의 재료로 구성하여 합금 등을 제작하는데 사용하는 복합 타겟, 여러 개의 단일 타겟을 이용해서 다층막 또는 합금 등을 만드는데 유용한 복수 타겟 등이 있다. 이와 같이 스퍼터링에서는 금속, 무기재료에서 유기재료에 이르기까지 여러 가지 물질을 타겟으로 사용할 수 있다. 조성을 제어하며 합금막을 제작할 때 진공증착에 비하면 다루기가 간편하고 밀착성도 크다. 그러나 진공증착이나 이온플레이팅에 비하면 대체적으로 형성속도가 낮기 때문에 막을 두껍게 제작하는 것은 곤란하다.

스퍼터링의 특징을 정리해 보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

- ① 타겟의 크기를 챔버(chamber)가 허용하는 한 크게 할 수 있으므로 비교적 넓은 면적을 균일하게 증착할 수 있으며, 다양한 화합물을 증착할 수 있다.
- ② 박막의 두께 조절이 매우 쉬우며, 연속 작업이 가능하다.
- ③ 스퍼터율이 금속 간에 큰 차이가 없으므로 합금도금의 성분 조절이 용이하다.
- ④ 스퍼터링에서는 거의 원자상으로 증착되기 때문에 하향 또는 수평방향 등으로 증착이 가능하다. 반면에 진공증착, 이온도금은 상향증착만 가능하다.
- ⑤ 낮은 온도에서 고융점(high melting point) 물질의 박막화가 가능하고 넓은 기판 상에 균일한 두께의 막을 만들 수 있다.
- ⑥ 증발원으로부터 이물질의 혼입이 없어 순도관리가 용이하고, 산화물 등의 절연체 막도 대부분 분해하지 않고 얻을 수 있다.
- ⑦ 증착속도가 증발 법에 비해서 매우 느리다. 이런 단점을 보완하기 위해 자장을 이용한 마그네트론 스퍼터링이 사용된다.
- ⑧ 타겟 오염의 문제이다. 반응성 스퍼터링의 경우에 도입된 가스가 플라즈마 상태로 되어 타겟과 충돌하는 과정에서 타겟 표면과 반응하여 타겟 표면에 화합물 층을 형성할 수 있다. 이렇게 되면 증착속도가 불안정하게 되며, 반응성 가스의 도입 유량에 따른 방전전압과 증착속도의 변화가 이력 곡선(hysterisys loop)을 보이게 된다.
- ⑨ 스퍼터링에서는 플라즈마의 상태를 좌우하는 방전전압이 증착속도에 직접적으로 영향을 미치는데, 이 플라즈마의 상태를 증착공정과 독립적으로 조절할 수 없는 단점이 있다.
- ⑩ 고전압을 사용하므로 조업상 주의가 필요하다.

- ① 스퍼터링에 의한 박막형성의 특징은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착 순으로 부착강도가 높다. 또한 도금속도는 이온도금과 진공 증착은 비슷하며, 스퍼터링이 가장 낮다. 기판의 온도상승은 이온도금, 스퍼터링, 진공증착 순으로 높다[23][24].



<Fig. 2.4> Process of formation for sputtering

## 2.5 TiN의 물리적, 기계적 성질

Ti 및 Ti 합금이 실용재료로써 사용되기 시작한 것은 1948년 이후의 일이나 이 금속은 가볍고 강하며 열에 견디고 내식성이 있는 등 우수한 성질을 갖추고 있으므로 급격히 활용이 진전되고 있다[25].

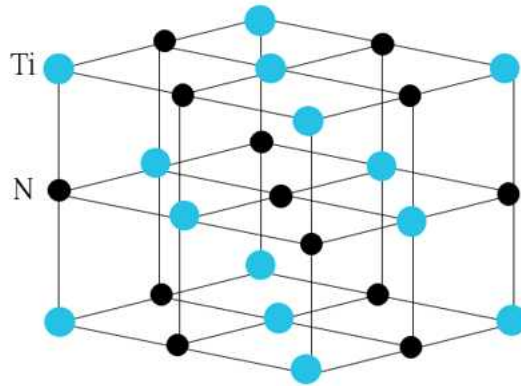
〈Table 2.3〉 Physical property of Ti

Atomic number	22	The coefficient of linear expansion	$8.8 \cdot 10^{-6}$
Atomic weight	47.90	Heat conductivity (W/Mk)	15
Specific gravity(g/cm <sup>3</sup> )	4.507		
Melting point	1,688°C	Resistivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	55

Table 2.3의 Ti의 물리적 성질에서도 볼 수 있듯이 녹는점이 높은 편이며, 열팽창계수 및 열전도율은 적다. 그리고 전기저항이 높은 것이 화학적인 측면에서 중요한 포인트이며, 기계적 성질에서의 특징은 고온에서의 비강도가 높다는 것이다. 또한 크리프 강도가 크고 스테인리스강보다 우수한 내식성을 가져 온도가 600°C 까지 올라가더라도 산화가 되는 일이 거의 없는 것이 중요한 특징이다.

TiN은 모두 8개의 원자가 단위격자를 형성하는 NaCl형의 면심입방격자(face centered cubic)를 이루며 Ti와 결합하는 N은 공유결합형태의 금속-비금속 혼성 결합을 이루고 있어 높은 경도 값과 취성을 가진다[26][27].



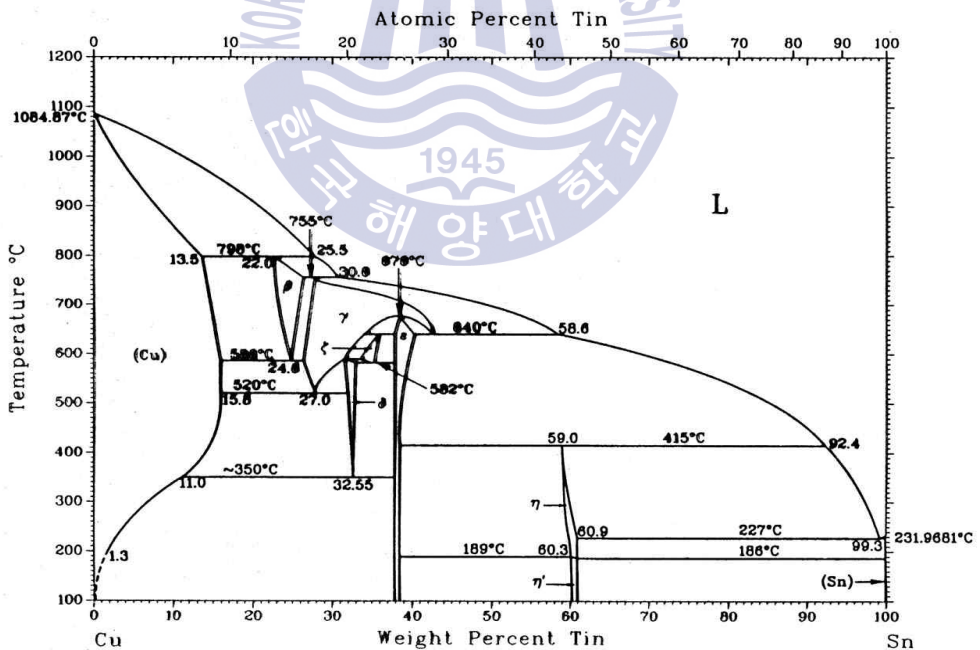


<Fig. 2.5> Crystal structure of TiN

TiN은 Ti와 N의 조성비에 따라 넓은 범위에서 화합물을 형성하며 그 조성비에 따라 경도 값 및 격자 상수가 크게 달라진다. TiN 화합물에서는 많은 공격자점(vacance)이 존재하여 N/Ti의 비가 0.5 ~ 1 사이의 값을 가지는 데 N/Ti의 비가 증가할수록 경도는 증가하며  $TiN_{1.0}$  일 때, 최고의 경도를 가진다. <Table 2.4>는 bulk상태의 TiN의 물리적, 기계적 성질을 나타낸 것이며, <Fig 2.6>은 Ti-N의 상평형 그림을 나타내었다. 이것으로 TiN은 높은 용점, 경도를 가져 열역학적으로 안정성이 우수함을 알 수 있다[28][29][30][31].

<Table 2.4> Physical and mechanical properties of TiN

Structure	NaCl(BI) fcc
Molecular weight (g/mol)	61.91
Density (g/cm <sup>3</sup> )	5.44
Lattice parameter(A)	4.24
Melting point(°C)	2930
Hardness (kg/mm <sup>2</sup> )	1800 ~ 2100
Young' s modules (kg/cm <sup>2</sup> )	$2.6 \times 10^6$
Thermal expansion coefficient (1/°C)	$8.0\sim 9.35 \times 10^6$
Heat of formation at 298K (kcal/mol)	-80.4
Specific heat (cal/g · °C)	0.24
Electrical resistivity (ohm · cm)	25
Colour	yellow



<Fig. 2.6> Phase diagram of Ti-N

## 제 3 장 실험장비 제작 및 실험방법

### 3.1 실험목표 및 범위

#### 3.1.1 시험편 제작 목적

원자력발전소의 터빈계통 부분에 실제 사용되는 볼트를 조사한 결과 대형 크기가 많았다. 원전 터빈 중 저압부의 환경은 증기온도 200℃, 증기압력 45.7 kgf/cm<sup>2</sup> 조건으로 운전이 되며 이를 체결하기 위하여 약 135개의 볼트로 체결이 되어 있다. 볼트 모양은 주로 스테드 볼트(stud bolt)와 듀엘 볼트(dowel bolt)를 사용하였다. 스테드 볼트의 특징은 모체가 시공되고 난 후 용접시공을 줄여 모체에 손상(damage)을 받는 것을 줄일 수 있어 열교환기, 압력용기 등 많은 산업분야에 적용되는 볼트이다. 특히 체결력이 매우 우수하여 고온·고압부, 누수가 염려되는 부분에 많은 사용이 되므로 원전의 고온·고압부에 사용하기 적합한 볼트이다. 저압 터빈 케이싱 볼트의 사이즈를 조사한 결과 지름(diameter) 측면에서 최소 길이는 31.75 mm로 최대 길이는 95.25 mm로 파악되었다. 길이(length) 측면에서 최소 길이는 158.75 mm, 최대 길이는 927.10 mm로 나타났다.

원전 터빈 중 고압부의 환경은 증기온도 279.4℃, 증기압력 65.5 kgf/cm<sup>2</sup> 상태에서 운전이 되며 이를 체결하기 위하여 약 95개의 볼트로 체결이 되어 있으며 지름 측면에서 최소 길이는 22.23 mm로 최대 길이는 107.95 mm로 파악되었다. 길이 측면에서 최소 길이는 146.05 mm, 최대 길이는 1,809.75 mm로 나타났다.

각종 실험을 진행하기에는 많은 제약이 있어 같은 재질의 소형 시험편을 제작하였다.

### 3.1.2 시험편 제작

코팅을 위한 시험편은 ASME CODE 2010 ‘SA193 GrB7’에 따라 size 22.23 mm × 160 mm로 제작을 하였다. 또한 강철 제품의 기계적 시험을 위한 표준 시험방법을 나타낸 SA370에 따라 볼트 시험편에 대한 인장강도, 항복강도, 연신율, 경도 등을 테스트 하여 그 결과 값이 지정범위 내에 드는지의 적합성에 대해 평가를 실시하였다.

원자력 발전소 터빈에 사용되는 히팅볼트(heating bolt)는 기존 ASTM A193-B7 또는 B16의 재질을 사용하여 가운데에 구멍을 뚫어 히터(heater)를 삽입할 수 있게 하여 볼트의 신장량을 상온보다 높일 수 있게 만든 볼트이다. 히팅볼트는 저압 터빈 부 케이싱에 18개, 고압 터빈부 케이싱에 18개가 사용되며, 가열온도는 볼트의 규격에 따라 달라진다. 히터(heater)의 온도는 최대 1200℃까지 상승 하지만, 볼트에 직접 가해지는 온도가 약 500℃이면 볼트의 요구 신장량을 만족하는 것으로 조사되었다. ASTM A193-B7의 볼트는 고장력 볼트로 -29 ~ 371℃의 온도에서 주로 사용된다. 고장력 볼트의 경우 체결을 하면 볼트의 강력한 체결력에 의해 접합면은 큰 힘으로 눌리게 된다. 이 큰 힘으로 눌리는 접합면사이의 마찰계수로 인해 강한 마찰력이 발생되게 되며, 이러한 마찰력으로 접합된 부분은 볼트 자체의 전단력으로 지지되는 체결방식에 비해 큰 힘을 전달할 수 있게 된다. 또한, 면접촉을 하고 있어 국부적인 응력이 발생되지 않으며, 진동 등에 대한 내성 즉, 내피로 한도가 높아지게 된다. 터빈용 볼트는 심한 진동분위기에서도 장시간 풀리지 않아야 되기 때문에 이러한 용도로의 볼트로 사용하기 적합한 재료라 판단되었다. 따라서 시험편은 ASTM A193-B7으로 정하였다<Table 3.1>[15].

<Table 3.1> Chemical requirements (composition, percent)

Type	Ferrite steels			
Grade	B7, B7M		B16	
Description	Chromium-Molybdenum		Chromium-Molybdenum -Vanadium	
	Range	Product variation, over or under	Range	Product variation, over or under
Carbon	0.37~0.49	0.02	0.36~0.47	0.02
Manganese	0.65~1.10	0.04	0.45~0.70	0.03
Phosphorus, max	0.035	0.005 over	0.035	0.005 over
Sulfur, max	0.040	0.005 over	0.040	0.005 over
Silicon	0.015~0.3 5	0.02	0.15~0.35	0.02
Chromium	0.75~1.20	0.05	0.80~1.15	0.05
Molybdenum	0.15~0.25	0.02	0.50~0.65	0.03
Vanadium	...	...	0.25~0.35	0.03
Aluminum, max %	...	...	0.015	...

<Table 3.2> Mechanical requirements - inch products

Grade	Diameter, in.	Minimum Tempering Temperature °F	Tensile Strength Min., ksi	Yield Strength Min., 0.2% offset, ksi	Elongation in 4D, Min., %	Reduction of Area., Min., %	Hardness, Max.
B7 Chromium-molybdenum	2 <sup>1/2</sup> and under	1100	125	105	16	50	321 HB or 35 HRC
	over 2 <sup>1/2</sup> to 4	1100	115	95	16	50	321 HB or 35 HRC
	over 4 to 7	1100	100	75	18	50	321 HB or 35 HRC
B7M [Note (1)] Chromium-molybdenum	4 and under	1150	100	80	18	50	235 HB or 99 HRB
	over 4 to 7	1150	100	75	18	50	235 BHN or 99 HRB

## 3.2 실험장비 제작

### 3.2.1 코팅 증착장비 개요

진공 챔버는 청정도를 유지해야함으로 챔버의 재료에서 outgassing이 낮고 화학 반응이 적은 SUS-304L 재질을 선택하였다. 진공챔버와 진공펌프와의 연결부는 압력구배가 심한 부위로 큰 압력차에 의한 변형이 일어나지 않도록 벨로즈(Bellows)로 연결 되도록 설계하였다.

1500 mm x 1500 mm로 챔버의 크기로 내부 30%의 면적에 발열체가 배치되어 코팅 시 온도 조절이 가능하며, 코팅 시스템 전체에 냉각수 라인을 배치하여 코팅 시 과열로 인한 손상이 가지 않음은 물론 챔버 외벽에 증착되는 물질을 손쉽게 세척(cleaning)을 하기 위하여 외벽을 탈부착 할 수 있도록 설계된 장비다.

### 3.2.2 코팅 증착장비 설계

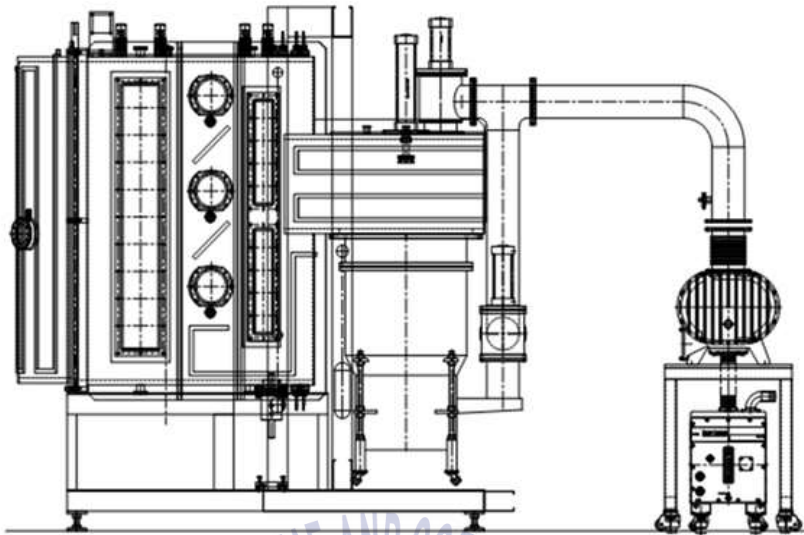
SUS 304L 재질은 내부식성이 좋고 outgassing이  $5 \times 10^{-12}$  torr/sec $\text{cm}^2$  정도로 낮아, 진공 챔버를 제작하기에 적절하다고 판단하여 챔버의 재료로 선정하였다. 대형 볼트의 코팅을 위해 챔버의 크기를  $\Phi 1,500 \times 1,500$  h로 설계 하였다. 균일한 코팅을 위하여 좌, 우 각각 3개의 아크타깃을 비대칭 적으로 설치하여 챔버 내부에서의 코팅면적에 대해 균일성을 높이게 설계 하였으며, 1,400 mm의 높이를 가지는 플라즈마 타깃을 챔버 좌, 우에 설치하여 약 75% 유효 코팅면적을 생각하여 1,000 mm급 길이의 볼트에 적용할 수 있게 제작 하였고, 후면에 4개의 플라즈마 타깃을 추가로 장착하여 다층막 형성을 할 수 있게 설계 하였다. 또한 코팅막의 균일도를 높이기 위해 챔버 하단부에 모터를 장착하여 지그(jig) 회전이 되도록 하였다. 코팅 시 일정 온도에서 더욱 효과 높은 막의 특성을 나타낼 수 있기 때문에 챔버 내부에 최대 300 $^{\circ}\text{C}$  까지 온도가 균일하게 올라갈 수 있게 내부 30% 면적에 발열체를 장착하였고, 아크 타깃 및 플라즈마 타깃 장치 전면 에 냉각수 라인을 설치하여 과열로 인한 장비의 손상으로부터 보호할 수

있게 설계하였다. 코팅되는 상황을 확인하기 위하여 전면에 2개의 유리를 장착하여 코팅 시 내부를 확인할 수 있도록 설계 하였다.

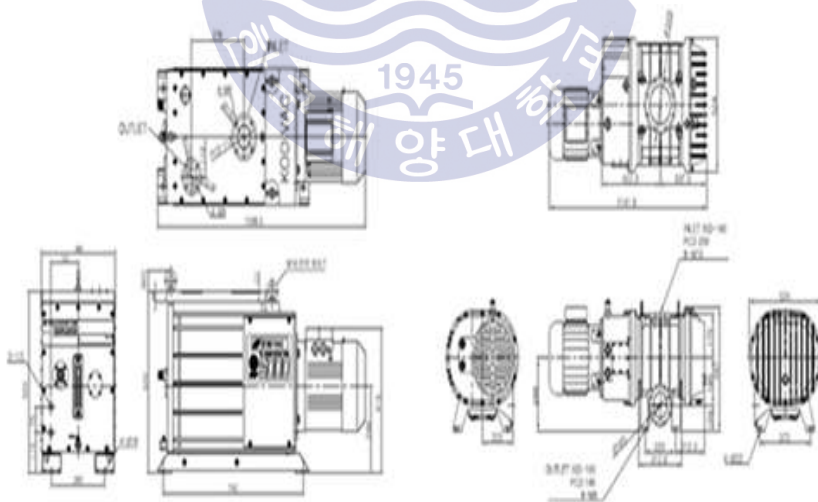


<Fig. 3.1> Hybrid coating chamber





〈Fig. 3.2〉 Side view of hybrid coating chamber



〈Fig. 3.3〉 Drawing of rotary pump and booster pump

### 3.2.3 진공펌프

진공 펌프 및 배기 파이프의 선정은 다음의 식을 통하여 챔버 크기에 맞게 적절한 사양의 저진공 펌프 및 고진공 펌프를 선택 하였다.

$$S = 2.303 V/T \log(P1/P2)$$

S : 진공 펌프의 용량( l /min)

V : 용기의 용량( l )

T : 작업 진공도에 도달하기까지의 요구되는 시간(minute)

P1 : 작업 진공도(torr)

P2 : 초기진공도(대기압 760 torr)

저진공 시스템은 부스터 펌프와 로터리 펌프가 직렬로 연결된 형태로, 사용된 로터리 펌프는 분당 5,800L 의 기체 제거용량을 가지며 최대 진공도는  $1.0 \times 10^{-3}$  torr 이며 진공 도달 시간을 줄이기 위해 3,200 m<sup>3</sup>/hr 의 제거 용량을 가지는 부스터 펌프를 사용하였다. 이 저진공 시스템을 활용하여 고진공 펌프의 foreline pumping 용으로 연결 하였다. 일반적으로 고진공 펌프는 자체 배기능력이 없으므로 저진공 펌프를 이용하여 고진공 펌프의 내부에 모여진 기체를 대기로 배출 시킨다. 이런 기능을 하는 밸브가 fore line valve이다. 현재 당사에서 선택한 고진공 펌프는 오일 확산 펌프로 오일을 끓여 제트분사기를 통해 분사함으로써 챔버 내부의 기체 분자들을 흡착하여 챔버 외부로 이동시키는 원리로 작동된다. 대용량의 기체분자를 빠르게 제거하여 고진공분위기 형성 시 소모되는 시간을 단축시킬 수 있는 장점이 있다. 1,8000 l /sec의 제거용량을 가지는 60.96 cm 의 유확산 펌프 2기를 챔버에 장착하여 단시간에 고진공 분위기를 형성할 수 있도록 설계 하였다.



〈Fig. 3.4〉 The actual connection state of the rotary pump and booster pump

### 3.2.4 증착방법

원자력 발전소의 터빈 체결, 보일러 등 열원이 있는 곳의 기계장치들을 체결하는데 사용되며 고온·고압에 대한 크리프(creep), 스텝(stuck) 현상의 발생을 최소화 할 수 있는 기술 개발이 필요하다. 이와 같은 문제점을 해결하고자 터빈 분해 조립용 장비와 같은 다양한 시스템이 개발 되고 있으나 이 시스템으로는 근본적인 문제 해결에 대한 한계가 있을 것으로 예상된다. 즉, 체결되는 볼트의 특성 향상을 통해 분해·조립 시간 단축은 물론 원전 정비시간 단축 및 비용 절감을 도모 할 수 있는 근본적인 방안이 필요하다.

재료자체의 경도를 향상 시키게 되면 취성과파괴가 쉽게 일어나 고정용 볼트로써의 신뢰성을 확보하기 어렵다. 또한 경도가 약하면 표면에서의 마찰 현상 및 고온에서의 고착 현상 때문에 정비시간의 증가를 가져와 안정성 및 경제적인 손실을 가져오게 된다. 이러한 문제점을 해결하는 방법

으로 얇은 막을 코팅함으로써 두 문제점을 동시에 해결하고자 했다. 고온 고압으로 인한 고착 현상은 볼트의 표면에서 일어나는 현상이다. 이 표면의 문제를 해결하기 위해 고경도 및 고용점의 얇은 막을 코팅함으로써 1차적인 문제를 해결하고자 한다. 이 표면의 개질은 기본적인 재료의 물성은 유지하면서 표면의 특성만 바꿀 수 있다는 장점이 있다. 앞에서 말한 정도의 향상이 재료적으로 연성의 약화를 가져와 취성파괴를 쉽게 한다는 약점을 가져오게 된다면 고경도의 얇은 막을 씌우게 되면 경도는 높지만 재료 자체의 연성에는 영향을 미치지 않게 되는 것이다.

방법은 아크이온 플레이팅법과 스퍼터링법을 동시에 활용하였다. 플라즈마는 코팅을 원하는 물질(타깃) 부위에 음전하를 가해주게 되면 작동가스(working gas)로 넣어주게 되는 Ar 가스가 +이온과 -이온으로 분해 과정을 거치게 된다. Ar<sup>+</sup> 이온은 타깃쪽으로 가속되게 되고 이 가속된 이온이 타깃 물질을 때리게 되면 타깃 물질이 떨어져 나와 볼트위에 코팅되게 되는 방법이다. 그리고 아크이온 플레이팅은 글로우 방전 상태에서 전류를 증가시키게 되면 나오는 현상으로 양이온의 음극면에 대한 충돌이 더욱 활발하게 되므로 음극에서의(타깃) 전자방출은 증가하게 된다. 이때는 음극면이 국부적으로 고온이 되어 열전자 방출이 왕성하게 된다.

이처럼 이온플레이팅은 스퍼터링보다 강한 에너지를 가지지만 넓은 면적에 증착이 이뤄질 경우 표면이 매끄럽지 못하다는 단점이 있고 스퍼터링은 이온플레이팅에 비해 넓은 면적에 매끄럽게 증착이 가능하지만 증착속도가 느리다는 단점이 있다. 이와 같은 플라즈마와 아크를 동시에 사용하여 두 방법의 단점을 서로 보완하여 높은 증착율과 코팅의 균질성을 높이고자 한다.

### 3.3 분석방법

#### 3.3.1 SEM, XRD 측정

표면의 성분을 알아보기 위해 SEM (scanning electron microscope)와 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 코팅된 볼트의 표면 특성 및 결정 구조를 관찰하였고, 코팅 두께도 측정하였다.

#### 3.3.2 내방사선 테스트

향후 볼트의 1차 계통 적용을 위한 방사선 조사 후 기계적 특성 변화를 측정하기 위해 감마선을 일정량(한빛 발전소 조사량 협의) 조사 후 변화 확인(표면 코팅층 변화), 감마선 조사 후 시편을 기계적 성질 테스트를 통해 감마선 조사 전, 후 비교 시험을 실시하였다.

#### 3.3.3 기계적 특성 테스트

박막 증착에 따라 모재 자체의 기계적 특성도 같이 변하는 지에 대해 관찰하기 위해 인장강도, 항복강도, 연신율 및 경도를 측정하여 비교 관찰하였다.

#### 3.3.4 붕산수 부식특성 테스트

코팅 볼트의 성능을 판단하기 위하여 각각 조건이 다른 7가지의 볼트를 일정 농도의 붕산수에 담근 뒤 건전성을 평가하고자 한다. 국내에는 붕산수 테스트를 진행할 규정이 없으므로 미국 전력연구센터의 가이드 북 EPRI-1000975, 'Boric acid corrosion guidebook'의 내용을 따라 시험을 진행하였다. 여러 환경에서 표면적 12.4cm<sup>2</sup>의 탄소강 판상 시편을 침지시켜 무게감량을 측정하고 부식속도를 측정하여 붕산수 부식테스트를 진행하였다. Non-coating된 볼트와 TiN-coating된 볼트의 성능 테스트 및 코팅 볼트의 붕산수 부식특성 테스트 두 가지를 실시하였다.

### 3.3.4.1 붕산수 부식특성 평가방법

Test Ref. : B

Test Type : Immersion - Aerated and deaerated boric acid

<Table 3.3> Test environment

Concentration, ppm		Oxygen	Test temperature	Corrosion rate
Boron	Boric acid		℃	mm/year
3,000	17,100	deaerate	310	0.005
1,000	5,700	deaerate	200	0.007
2,000	11,400	oxygenated	40	0.168

여러 환경에서 표면적 12.4cm<sup>2</sup> 의 탄소강 판상 시편을 침지시켜 무게감량을 측정하고 부식속도를 Table 3.3에 측정하여 나타내어보았다.

러시아 원자력발전 테스트(Moscow power institute test) 기준인 EPRI-1000975, “Boric acid corrosion guidebook, revision 1 “을 바탕으로 시험 기기 Hastelloy-C Autoclave를 이용하여 3차 증류수에 Boric acid의 농도를 조절(5,700 PPM )하여 시험 용액을 제조하였다. 시험 온도는 200℃에서 가변적으로 변형하여 100시간동안 진행하였으며 총 6개의 시험편 (Non-coating , Ni - coating, Ti - coating, Ni/Ti - coating, Ni/TiN - coating, Ni/TiN/Ag - coating)으로 테스트를 시행하였다.

시험 방법은 다음과 같다.

1. 무게 측정(0.001 g 이상의 정밀도로 측정) 및 표면적 측정
2. 3차 증류수에 boric acid의 농도를 5,700 PPM 으로 조절
3. Autoclave안에 용액을 넣은 후 H<sub>2</sub> gas를 300 cc/min의 속도로 탈기

4. Autoclave안에 에 장착된 시편을 침지
5. Autoclave를 가열하여 200℃ 를 유지
6. 시험 종료 후 시편 수거
7. 초음파 세척 후 0.0001 g 의 정밀도로 무게 측정
8. 시험 전후 무게감량을 이용해 부식속도를 구함



<Fig. 3.5> Boric acid corrosion test equipment

### 3.3.5 염수 분무 테스트

염수분무 테스트는 TiN 코팅 볼트(TiN coating bolt)를 온도를 높인 상태에서 염수를 분무시켜 부식 저항 정도를 평가하기 위해 ASTM B-117-11에 따라 실시되었다.

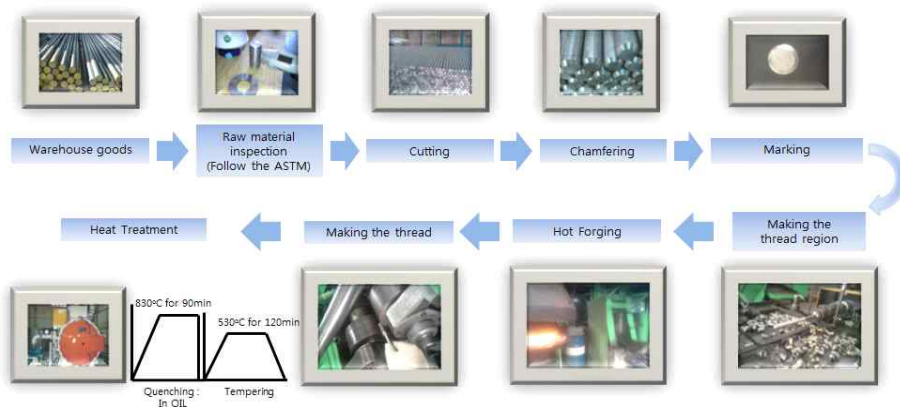
## 제 4 장 실험결과 및 분석

### 4.1 모재의 특성 분석

#### 4.1.1 시험편 제작 및 기계적 특성

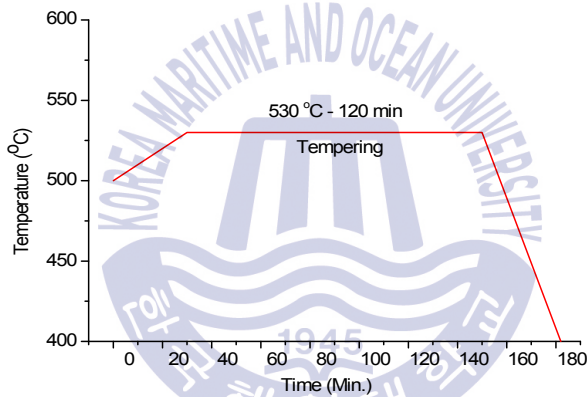
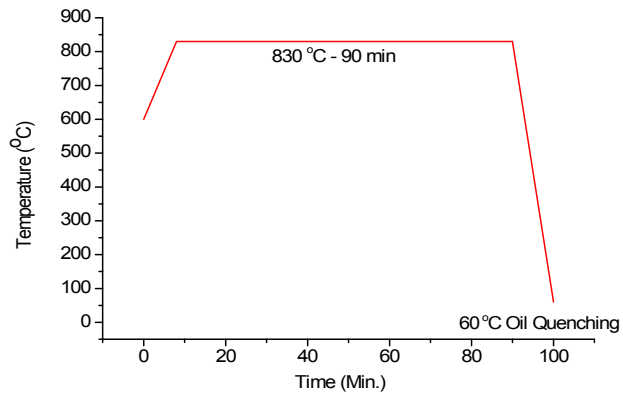
박막 증착을 위해 이용된 시험편은 B7의 재질로 열처리 온도 및 방법에 따라 재료의 기계적 특성이 다르게 나타난다. 열처리 후 경도 및 인장, 항복강도가 크게 향상되므로 가공성을 용이하게 하기 위해 Fig. 4.1과 같이 원자재 입고 → 소재 절단 → 면취 → 마킹 → 열간 단조 → 나사 부가공 → 열처리의 순서로 시험편을 제작 하였다.

목표치의 기계적 특성을 얻기 위해 먼저 열간 단조 작업의 최종 열처리 온도를 quenching : 830°C에서 90분, tempering : 530°C에서 120분 진행한 결과 Q-T 온도 그래프가 Fig. 4.2와 같이 나왔으며 기계적 특성은 Table 4.1과 같이 측정되었다.



<Fig. 4.1> Bolt manufacturing process





<Fig. 4.2> The graph of 1<sup>st</sup> Q-T temperature

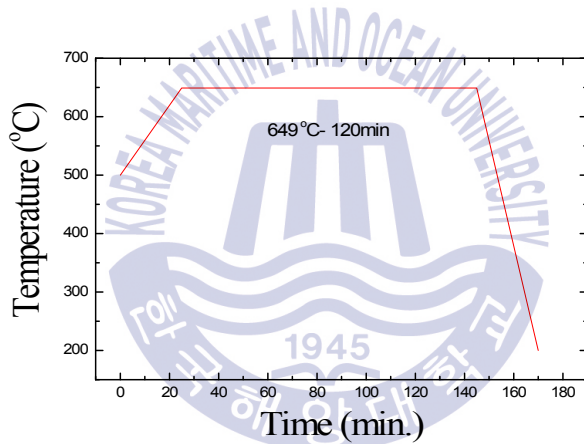
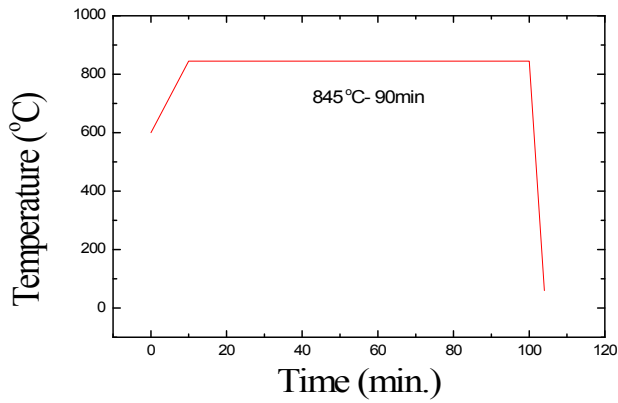
<Table 4.1> Mechanical properties of the 1<sup>st</sup> heat treatment conditions

Test item	Unit	Result value	Target value
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	900	950
Yield strength	N/m <sup>2</sup>	838	870
Elongation	%	12	21
Hardness	HRC	27	35

1차 열처리 결과 모든 특성에서 정량적 목표치에 미달하고 있음을 알 수 있었다. Quenching 공정은 금속의 상변태 온도 이상에서 급랭 시키는 방법으로 고온에서 나타나는 상의 특성을 상온에서도 발현하는 역할과 유냉 및 수냉 방식의 급랭을 통하여 표면 조직의 조밀화를 가져와 경도, 강도 등의 특성이 향상되는 열처리 공정이다. Table 4.1에서 얻은 결과를 바탕으로 인장강도와 항복강도의 향상을 위해 quenching 온도를 상승 시켰다. quenching 온도의 상승은 급랭 공정 시 더욱 빠른 냉각속도를 가져옴으로 결과적으로 표면 입자들을 미세하게 하여 강도를 향상시킬 것이라 판단되었다.

2차 열처리는 Fig. 4.3과 같이 quenching : 845°C 에서 90분, tempering : 649°C 에서 120분 진행하였고 그 결과 기계적 특성은 Table 4.2와 같이 측정되었다. quenching 온도를 높였음에도 불구하고 아직 부족한 인장강도 및 항복강도를 가져왔다.





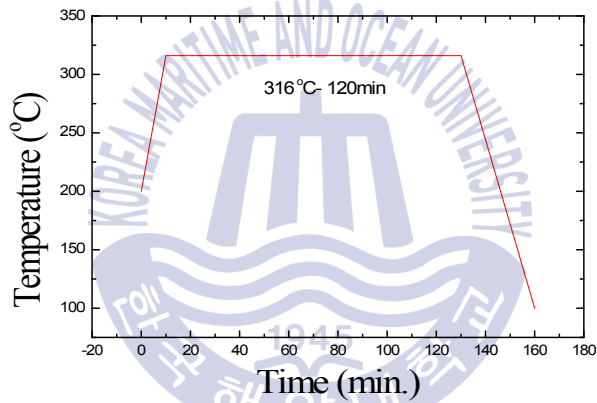
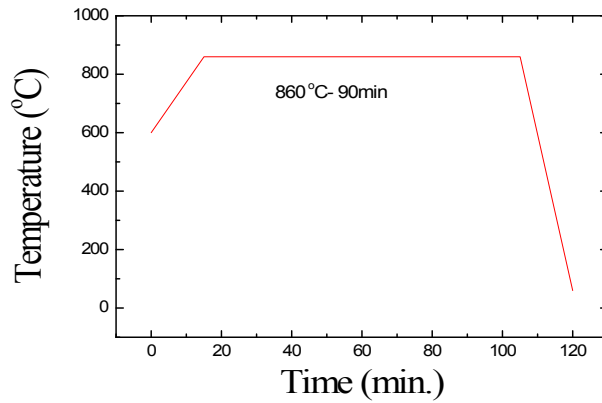
<Fig. 4.3> The graph of 2<sup>nd</sup> Q-T temperature

<Table 4.2> Mechanical properties of the 2<sup>nd</sup> heat treatment conditions

Test item	Unit	Result value	Target value
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	930	950
Yield strength	N/m <sup>2</sup>	792	870
Elongation	%	22	21
Hardness	HRC	25	35

이에 따라 3차 열처리에서는 quenching 온도를 860°C 까지 상승시켜 90 분, tempering은 316°C 에서 120분간 진행하여 기계적 특성을 관찰하였다 <Fig. 4.4><Table 4.3>. 그 결과 quenching 온도는 인장강도 및 항복강도를 상승시키기에 적당한 것을 알 수 있었다. 하지만 연신율이 목표치 보다 낮은 문제점이 발생 되었다. 연신율은 금속을 잡아 당겼을 시 늘어나는 정도로 연신율이 낮을시 부러지거나, 깨지는 등의 취성 파괴가 쉽게 일어나며 금속이 견딜 수 있는 최대 응력치 또한 낮아지게 된다. 이러한 연신율의 저하는 quenching 시 급랭을 위하여 사용되는 오일과 금속과의 표면에서 발생하는 냉각 속도와 금속 내부와의 냉각속도가 다르므로써 발생하는 잔류응력에 의해 발생하는 결과로 풀이된다. 이러한 잔류응력의 영향을 제거하여 연성을 높이기 위해 tempering 온도를 높여가며 실험을 하였다.

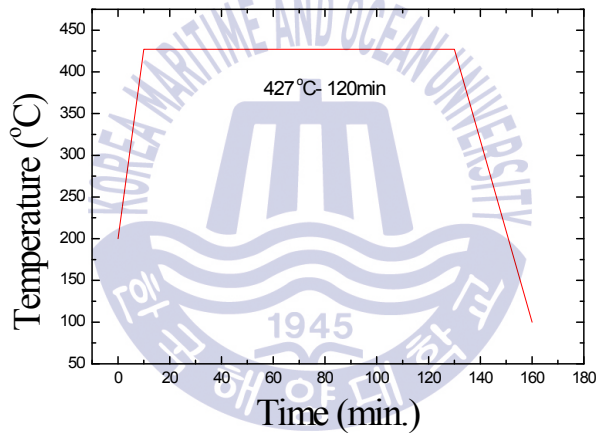
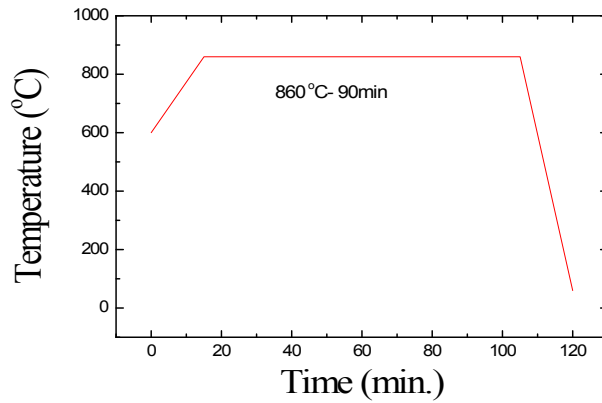
4차 열처리 Fig. 4.5에 따른 결과를 통해 tempering 온도 변화가 연신율의 상승을 가져오는 것을 확인 하였고, 5차로 진행된 최종적인 열처리는 Fig. 4.6에서와 같이 quenching : 860°C 에서 90분, tempering : 560°C 에서 120분 진행되었고, 그 결과는 Table. 4.4와 같다. 결과 값에서 보듯이 인장 및 항복강도 연신율 등이 quenching 온도가 상승됨에 따라 기계적 특성 또한 상승 하는 것을 알 수 있었다. 또한 부족한 연신율은 tempering 온도를 조절함으로써 달성시킬 수 있었다.



〈Fig. 4.4〉 The graph of 3<sup>rd</sup> Q-T temperature

〈Table 4.3〉 Mechanical properties of the 3<sup>rd</sup> heat treatment conditions

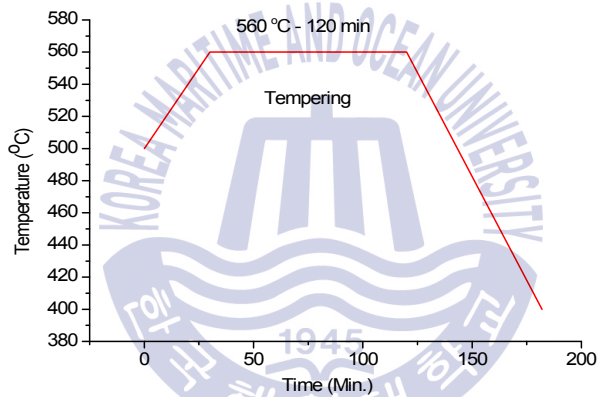
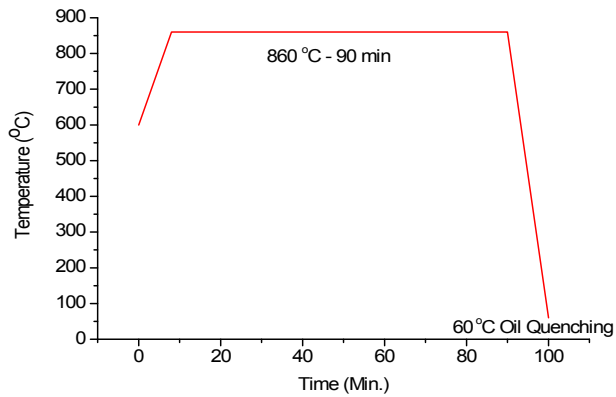
Test item	Unit	Result value	Target value
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	1584	950
Yield strength	N/m <sup>2</sup>	1342	870
Elongation	%	11	21
Hardness	HRC	47	35



<Fig. 4.5> The graph of 4<sup>th</sup> Q-T temperature

<Table 4.4> Mechanical properties of the 4<sup>th</sup> heat treatment conditions

Test item	Unit	Result value	Target value
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	1378	950
Yield strength	N/m <sup>2</sup>	1117	870
Elongation	%	15	21
Hardness	HRC	41	35



<Fig. 4.6> The graph of 5<sup>th</sup> Q-T temperature

<Table 4.5> Mechanical properties of the 5<sup>th</sup> heat treatment conditions

Test item	Unit	Result value	Target value
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	1290	950
Yield strength	N/m <sup>2</sup>	1052	870
Elongation	%	22	21
Hardness	HRC	40	35

#### 4.1.2 시험편의 화학성분 분석

ASME A193 B7 볼트를 제작하여, TiN 증착 전 먼저 화학성분을 분석하여 보았다<Fig. 4.7>. 한국 산업 규격 KS D 1652:2007 철 및 강의 스파크 방전원자 방출분광 분석방법에 따라 Fig. 4.8과 같이 절단하여 모재에 대해 화학성분 테스트를 한 결과는 Table 4.1과 Table 4.2에 나타내었다. 시편 A 및 시편 B의 화학성분은 시험항목 ASME CODE 값(range) 안에 들어감을 확인 할 수 있었다<Table 4.3>.



<Fig. 4.7> Test bolt piece size 22.23 mm · 160 mm



<Fig. 4.8> After testing B7 bolt A and B



<Table 4.6> Test report / sample name : metal specimens

(bolt, A193-B7, A)

Test items	Unit	Samples division	Results	Test method
C	%	-	0.41	KS D 1652 : 2007
Si	%	-	0.23	KS D 1652 : 2007
Mn	%	-	0.87	KS D 1652 : 2007
P	%	-	0.017	KS D 1652 : 2007
S	%	-	0.014	KS D 1652 : 2007
Cr	%	-	0.98	KS D 1652 : 2007
Mo	%	-	0.15	KS D 1652 : 2007

<Table 4.7> Test report / sample name : metal specimens

(bolt, A193-B7, B)

Test items	Unit	Samples division	Results	Test method
C	%	-	0.40	KS D 1652 : 2007
Si	%	-	0.23	KS D 1652 : 2007
Mn	%	-	0.87	KS D 1652 : 2007
P	%	-	0.016	KS D 1652 : 2007
S	%	-	0.014	KS D 1652 : 2007
Cr	%	-	0.98	KS D 1652 : 2007
Mo	%	-	0.15	KS D 1652 : 2007

<Table 4.8> Chemical requirements acceptance testing metal specimens A&B

Test items	ASME CODE Value	Specimen A	Specimen B	Acceptance or refusal
C	0.37-0.49	0.41	0.40	acceptance
Si	0.040	0.23	0.23	acceptance
Mn	0.65-1.10	0.87	0.87	acceptance
P	(0.005 over) 0.035	0.017	0.016	acceptance
S	(0.005 over) 0.040	0.014	0.014	acceptance
Cr	0.75-1.20	0.98	0.98	acceptance
Mo	0.15-0.25	0.15	0.15	acceptance

이 모재에 박막을 증착하기 전, 1.2 kW, 28 kHz 의 수용성3조 초음파세척기로 15분간 세척을 실시한 후, 에탄올과 아세톤으로 추가 세척을 실시하였고, 순도 99.97%의 크기 140 mm (width) × 1,280 mm (height), × 60 mm (thick) 의 티타늄 스퍼터 타겟(Ti sputter target), 순도 99.7%의 76.2 mm (diameter) × 30 mm (thick)의 티타늄 아크 타겟(Ti arc target)을 사용하여 증착하였다.

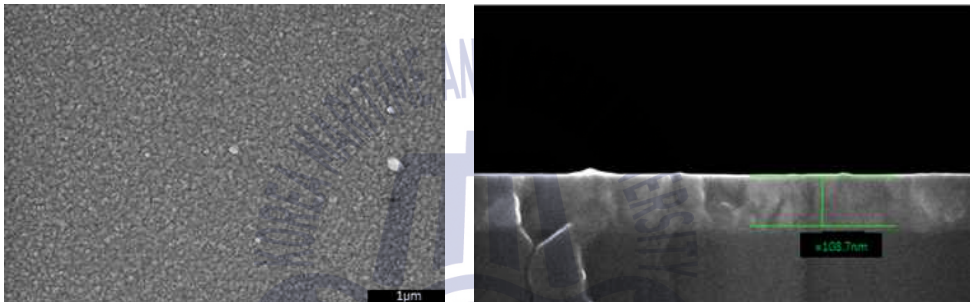
## 4.2 TiN 박막의 표면 모폴로지 관찰

### 4.2.1 Ti 박막의 SEM image 분석

볼트의 내구성 향상을 위해 1차 적으로 내부식성을 향상시키는 코팅은 부동태피막을 형성할 수 있는 금속인 Ti, Cr, Al 중에서 Ti로 선정하였다. 이러한 금속물질은 자체적으로 빠르게 산화되어 표면에 치밀하고 얇은 산화 막을 형성한다. 이렇게 형성된 산화 막은 금속과 외부환경과의 접촉을 방지함으로써 부식진행을 막아주는 역할을 하게 된다. 최외각 코팅으로 선정된 TiN물질과 조성의 유사함을 통해 접착력 또한 좋을 거라 판단되어 Ti물질을 1차로 코팅하여 SEM image를 분석하였다. Ti의 증착은 D.C. 스퍼터링 방법을 이용하였으며, Table 4.9와 같은 조건에서 증착 실험 하였고, 그 결과 SEM image는 Fig. 4.9와 같다.

〈Table 4.9〉 Ti deposition conditions (D.C. Sputtering)

Degree of beginning vacuum	$1 \times 10^{-5}$ torr
Plasma power	0 V x 35 A (2.1kW)
Target size and source	140 mm (width) × 1,280 mm (height), Ti(99.99%)
Degree of working vacuum	$1.5 \times 10^{-3}$ torr
Working temperature	150°C
Working time	15 min



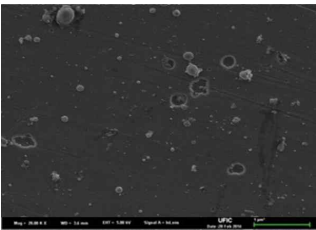
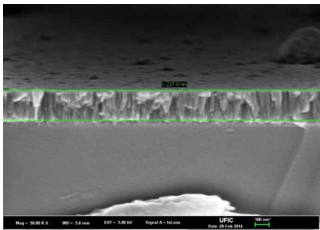

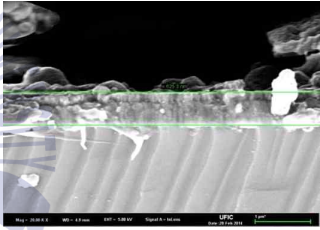

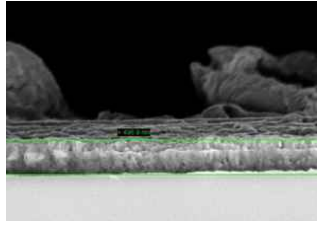
〈Fig. 4.9〉 SEM images for top surface and cross section of Ti thin films deposited at different working vacuum conditions

SEM image를 통해 기공이 없는 치밀한 막을 형성하는 것을 확인 할 수 있다. 기본적으로 Ti는 자체적으로 높은 내식성을 가지고 있어 기공이 없는 형태의 치밀한 막을 형성하였을 때 모재의 부식방지 막으로써 충분한 역할을 할 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 내마모성을 향상 시킬 수 있는 TiN층과 비슷한 조성을 가지고 있고, 격자상수의 유사함에 따라 격자와 격자사이에서의 강한 결합력을 가지고 있어 B7 금속소재와 TiN 세라믹 소재 층 사이에서 중간층의 역할을 충분히 할 것이라 예상된다.

#### 4.2.2 TiN 박막의 SEM image 분석

Fig. 4.10은 다른 증착조건들이 일정한 경우 작업진공도를 파라미터로 하여 각각 증착한 TiN 코팅 막의 미세구조 형상을 관찰하여, 표면 및 단면을 SEM image를 나타내었다. SEM image에 나타난 것처럼 먼저 1차로,  $3.7 \times 10^{-2}$  torr의 진공도에서 10분간 증착을 한 후의 SEM image에서 나타난 형상과  $1.5 \sim 3.5 \times 10^{-3}$  torr의 작업진공도에서 10분간 증착을 하였을 때의 형상은 아직 기공이 많이 분포되어 있으며, 치밀하지 못한 모습을 보였다. 그러나  $5.8 \times 10^{-4}$  torr의 작업진공도에서 10분간 증착을 하였을 때는  $1\mu\text{m}$ 의 두께를 가지며 코팅 층이 전체적으로 예전보다 균질한 것을 볼 수 있지만 여전히 기공이 약간 남아 있는 모습을 볼 수 있었다.

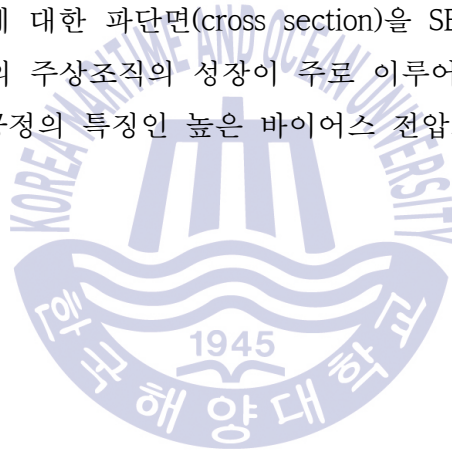


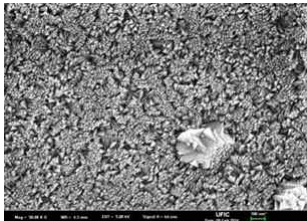
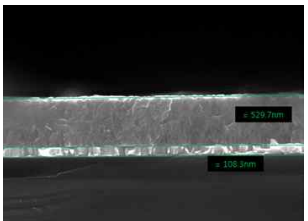
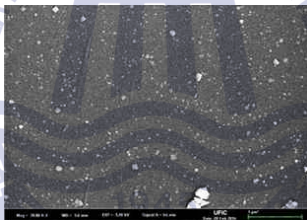
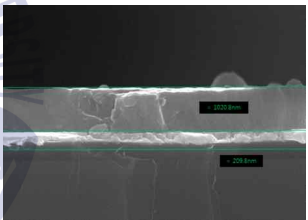
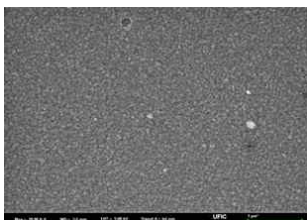
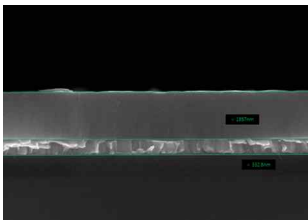
Conditions		Top surface	Cross section
Degree of working vacuum	$3.7 \times 10^{-2}$ torr		
	$1.5 \sim 3.5 \times 10^{-3}$ torr		
	$5.8 \times 10^{-4}$ torr		

<Fig. 4.10> SEM images for top surface and cross section of TiN thin films deposited at different working vacuum conditions

### 4.2.3 Ti/TiN 박막의 SEM image 분석

Fig. 4.11은 Ti/TiN의 증착시간에 따른 표면 및 단면 SEM image를 나타낸 것이다. 먼저 각각의 조건에서 15분씩 증착한 경우 Ti는 110 nm의 두께로, TiN은 530 nm 정도의 두께로 증착이 된 것을 확인 하였다. 증착시간을 2배인 30분으로 증가 시켰을 때의 코팅 층의 결과는 Ti는 약 209.8 nm, TiN은 1020.8 nm의 두께를 가지는 코팅 층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로 Ti와 TiN을 45분씩 각각 증착한 결과, 코팅 층의 두께는 Ti 332.8 nm, TiN은 1,857 nm로 코팅이 2,189.8 nm, 즉 2  $\mu\text{m}$ 이 증착된 것을 확인할 수 있었다. 또한 침상 형태의 입자 성장이 이루어진 것을 확인 하였으며, 이에 대한 파단면(cross section)을 SEM image로 확인 하였을 때, TiN 물질의 주상조직의 성장이 주로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 이는 AIP 공정의 특징인 높은 바이어스 전압으로 인한 결과로 보여진다.



Conditions		Top surface	Cross section
Ti( $1.5 \times 10^{-3}$ torr)	TiN ( $5.8 \times 10^{-4}$ torr)		
15min	15min		
30min	30min		
45min	45min		

<Fig. 4.11> SEM images for top surface and cross section of Ti/TiN thin films deposited at different coating times

### 4.3 TiN 박막의 결정배향성 분석

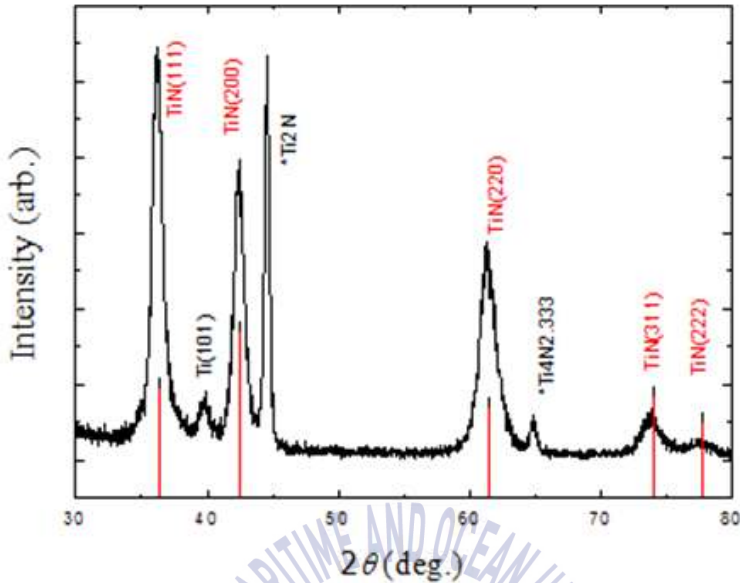
#### 4.3.1 TiN 박막의 XRD pattern 분석

Table 4.10은 TiN 박막의 1차 증착 조건이다. 이 조건에 따라 나타난 XRD pattern 결과는 Fig. 4.12와 같다. 40° 부근에서 Ti, 45° 에서 Ti<sub>2</sub>N 그리고 66° 에서 Ti<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.333 이 발견되었다. Ti과잉의 2차상이 나타난 것은 질소 부족에 따른 현상으로 사료된다. 또한 전체적으로 분진형태로 모재 위에 증착되어 접착강도가 매우 약한 경향을 보였으며 제대로 된 증착이 이루어지지 않은 모습을 보였다. 이렇게 접착강도가 약한 현상은 코팅 공정 시 낮은 작업 진공도 때문인 것으로 풀이된다. 작업 진공도가 낮으면 타겟에서 1차 충돌로 튀어나온 입자들이 가스 분자에 의해 산란 현상을 일으키며 코팅이 되어야 하는 볼트에 접착 시 낮은 힘으로 코팅이 된 것으로 보인다.

〈Table 4.10〉 1<sup>st</sup> deposition conditions

Degree of beginning vacuum	7 × 10 <sup>-6</sup> torr	
Arc power	60 A	
Target Size and source	76.2 mm (diameter) × 30 mm (thick), Ti(99.99%)	
Degree of working vacuum	3.7 × 10 <sup>-2</sup> torr	
Amount of gas	Ar	N
	700 SCCM	700 SCCM
Working temperature	200°C	
Working time	10min	



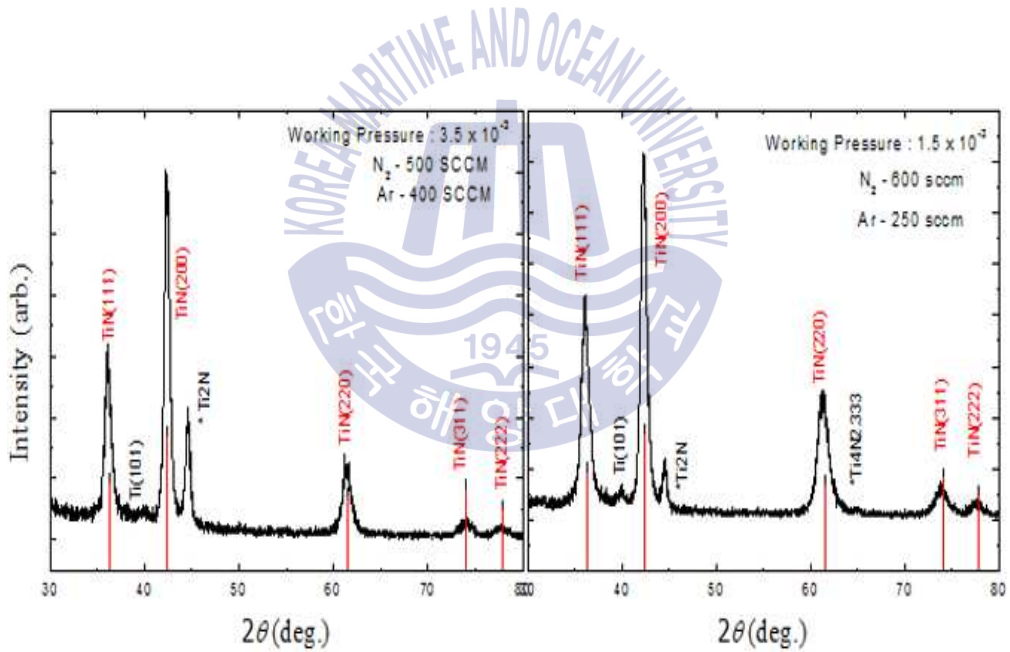


<Fig. 4.12> TiN XRD Pattern based on 1<sup>st</sup> conditions

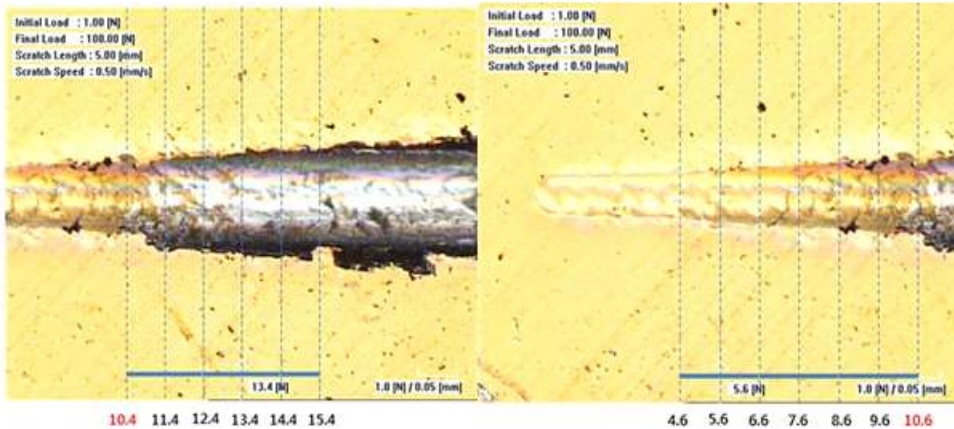
1차 실험에서 발생한 문제를 해결하기 위해 더욱 높은 작업진공도와 질소의 분압 비를 높여 2차 실험은 Table 4.11의 조건에 따라 진행 하였다. 질소 분압을 높이면서 Ar 가스 유입 비를 낮추어 작업 진공도를 높임에 따라 Fig. 4.13과 같이 Ti 과잉 2차상의 강도(intensity)가 줄어드는 것으로 1차보다 나은 TiN에 가까운 코팅이 이루어지는 것을 관찰할 수 있었고, 작업 진공도의 변화를 통해 코팅 층의 품질 및 접착강도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 여전히 질소부족에 따른 2차상이 발견되고 있고, 이는 질소 분압을 높임으로 해결 가능할 것으로 사료되었다. 또한 Fig. 4.14의 Scratch Test 결과를 통해 접착강도 측정 시 값이 10.6 N 정도 임을 확인 하였으며, 이 또한 작업 진공도를 더욱 높임으로써 더 높은 접착강도를 나타낼 것이라 판단되었다.

<Table 4.11> 2<sup>nd</sup> deposition conditions

Degree of beginning vacuum	$7 \times 10^{-6}$ torr	
Arc power	60 A	
Target Size and source	76.2 mm (diameter) × 30 mm (thick), Ti(99.99%)	
Degree of working vacuum	$1.5 \sim 3.5 \times 10^{-3}$ torr	
Amount of gas	Ar	N
	400 SCCM	500 SCCM
Working temperature	200°C	
Working time	10min	



<Fig. 4.13> TiN XRD Pattern based on 2<sup>nd</sup> conditions

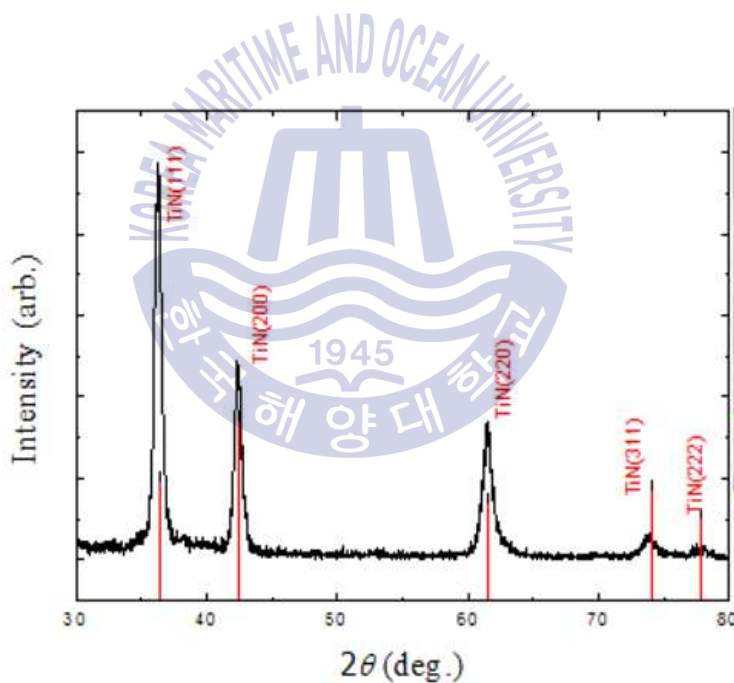


〈Fig. 4.14〉 Scratch test result based on 2<sup>nd</sup> conditions

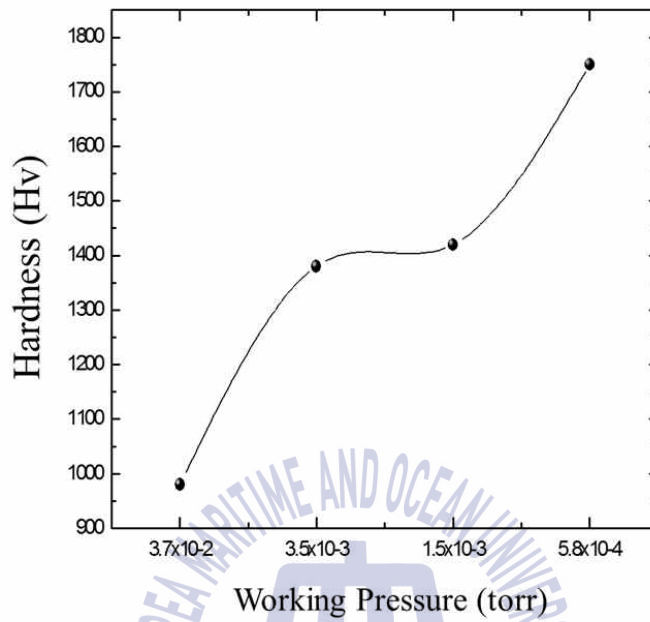
그래서 Table 4.12 조건에 따라 3차 실험을 진행 하였다. 3차 조건에 따른 실험결과 XRD pattern에서 발생되던 Ti의 과잉상은 사라지고 순수한 TiN상만이 존재하는 것을 확인할 수 있었다<Fig. 4.15>. 30분 증착 시 약 500nm의 두께를 가지는 코팅 층을 형성함을 알 수 있었다. 접착강도 또한 기존보다 약간 상승된 13 N으로 나타났다. 하지만 표면 SEM image를 통해 기공이 많이 분포되어있는 형상이 확인 되었으며 치밀하지 못한 모습을 보였다<Fig. 4.11>. 따라서 접착강도 향상을 위해 고진공 에칭 기술을 적용이 필요하다고 사료되었다. Fig. 4.16은 작업 압력 및 조건에 따른 코팅 층에 대한 미소경도를 측정된 그래프이다. 이 그래프 결과 값에서도 알 수 있듯이 코팅시의 가스분압, 작업 진공도가 TiN 물질의 특성에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있으며 미소경도의 향상을 통해 볼트의 내식성을 향상 시킬 수 있을 것이라 예상된다.

<Table 4.12> 3<sup>rd</sup> deposition conditions

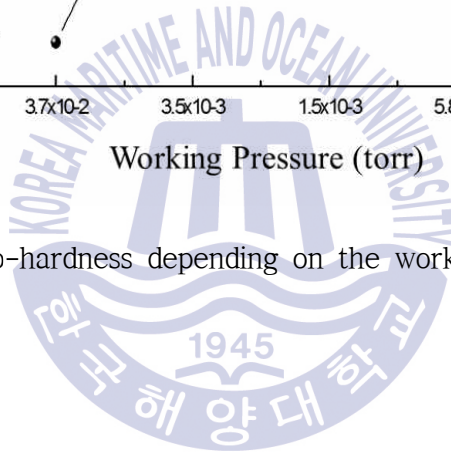
Degree of beginning vacuum	$7 \times 10^{-6}$ torr	
Arc power	70 A	
Target Size and source	76.2 mm (diameter) × 30 mm (thick), Ti(99.99%)	
Degree of working vacuum	$5.8 \times 10^{-4}$ torr	
Amount of gas	Ar	N
	150 SCCM	700 SCCM
Working temperature	200 °C	
Working time	10 min	



<Fig. 4.15> TiN XRD pattern based on 3<sup>rd</sup> conditions



<Fig. 4.16> Micro-hardness depending on the working vacuum degree



#### 4.3.2 Ti/TiN 박막의 XRD pattern 분석

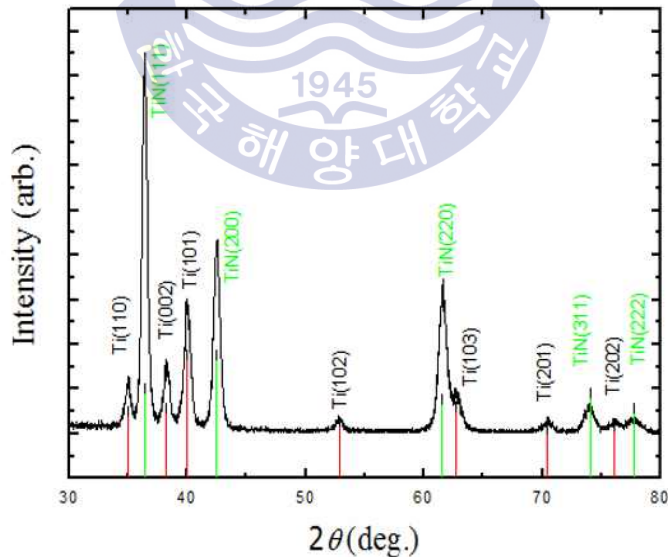
최종적으로, Ti박막위에 TiN을 증착하여 보았다. Ti 증착조건은 Table 4.14와 같고 TiN 증착조건은 Table 4.15에 따라 진행하였다. XRD pattern 분석 결과 Ti와 TiN peak 만이 존재하는 것이 관찰되어 순수히 원하는 물질만이 증착된 것을 확인할 수 있었다<Fig. 4.17>. 각각의 조건에서 15분씩 증착 시 Ti 110 nm와 TiN 530 nm정도의 두께로 증착된 것 또한 SEM image를 통해 확인 하였다. 같은 시간동안 증착이 진행됨에도 두께의 차이가 나는 이유는 증착방법의 차이 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 스퍼터링공정의 속도는 아크 이온 플레이팅공정에 비해 느리기 때문이다.

<Table 4.14> Ti deposition final conditions

Conditions	Ti (Sputtering)	
Degree of beginning vacuum	$1 \times 10^{-5}$ torr	
Plasma power	60 V $\times$ 35 A (2.1kW)	
Target size and source	140 mm (width) $\times$ 1,280 mm (height), Ti (99.99%)	
Degree of working vacuum	$1.5 \times 10^{-3}$ torr	
Amount of gas	Ar	N
	150 SCCM	
Working temperature	150°C	
Working time	15min	

〈Table 4.15〉 TiN deposition final conditions

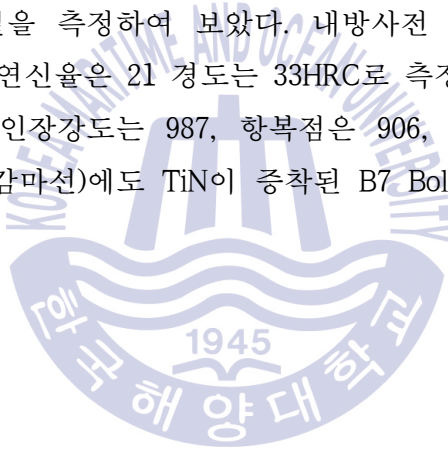
Conditions	TiN (AIP)	
Degree of beginning vacuum	$1 \times 10^{-5}$ torr	
Arc power	70 V	
Target Size and source	76.2 mm (diameter) $\times$ 30 mm (thick), Ti(99.99%)	
Degree of working vacuum	$5.8 \times 10^{-4}$ torr	
Amount of gas	Ar	N
	150 SCCM	750 SCCM
Working temperature	150 °C	
Working time	15 min	



〈Fig. 4.17〉 Ti/TiN XRD pattern based on final conditions

#### 4.4 내방사선 결과 고찰

볼트에 방사선조사(irradiation exposure) 후 기계적 특성 변화를 관찰하였다. 한빛발전소 조사량은 Table 4.16과 같고, 이에 따른 감마선(gamma-ray)을 일정량 조사 후 변화 확인(표면 코팅 층 변화), 감마선 조사 후 시편의 기계적 성질 테스트를 통해 감마선 조사 전, 후를 비교하여 보았다. 감마선 조사가 시행된 룬의 환경조건(irradiation at ambient room condition)은 시작온도(0 hr)는 11.0℃에서 그리고 종료온도(159.0 hr)는 11.4℃이었고 압력(pressure)는 1 atm으로 설정하였다. 방사선 조사 조건(Irradiation condition)은 Table 4.17과 같다. 내방사선을 조사를 한 후에 볼트의 기계적 성질을 측정하여 보았다. 내방사전 조사 전 인장강도는 986, 항복점은 881, 연신율은 21 정도는 33HRC로 측정되었다<Table 4.18>. 내방사전 조사 후 인장강도는 987, 항복점은 906, 연신율은 21 정도는 36HRC로 내방사선(감마선)에도 TiN이 증착된 B7 Bolt는 문제없음을 확인하였다<Table 4.19>.





<Table 4.16> The radiation for Hanbit nuclear power plant

Area	Pressure Max(psig)	Temp Max(°C)	Integrated Dose(rad)
Steam Generator Blow down Tank	ATM	40	1 x 10 <sup>5</sup>
Cooling Water Surge Tanks	ATM	40	1 x 10 <sup>5</sup>
Steam Generator Room	60	148	2 x 10 <sup>3</sup>
Condenser Pump Plt	ATM	40	-
New Fuel Storage	ATM	21	-
Steam Generator Level Transmitter		48	4 x 10 <sup>4</sup>
Reactor Coolant Flow Transmitter		48	10 <sup>4</sup>
Turbine Pressure Transmitter		48	4 x 10 <sup>3</sup>
Steam Flow Transmitter		48	4 x 10 <sup>4</sup>

<Table 4.17> Irradiation condition

Type	Gamma-ray Co-60 292,698C
Energy spectrum	1.17 & 1.33 MeV (Av : 1.26 MeV)
Total absorbed dose	2.00 × 10 <sup>6</sup> Gy (2.00 × 10 <sup>8</sup> rad)
Absorbed dose rate	1.26 × 10 <sup>4</sup> Gy/hr (1.26 × 10 <sup>6</sup> rad/hr)
Irradiation time	159.0 hr
Dosimeter(선량계)	Alanine dosimeter

<Table 4.18> Before irradiation exposure test report

Test item	Unit	Sample division	Result value	Test method
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	-	986	ASTM A 370-12
Yield Strength	N/m <sup>2</sup>	-	881	ASTM A 370-12
Elongation	%	-	21	ASTM A 370-12
Hardness (HRC)	-	-	33 HRC	ASTM A 370-12

<Table 4.19> After irradiation exposure test report

Test item	Unit	Sample division	Result value	Test method
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	-	987	ASTM A 370-12
Yield Strength	N/m <sup>2</sup>	-	906	ASTM A 370-12
Elongation	%	-	21	ASTM A 370-12
Hardness (HRC)	-	-	36 HRC	ASTM A 370-12

#### 4.5 기계적 특성 분석

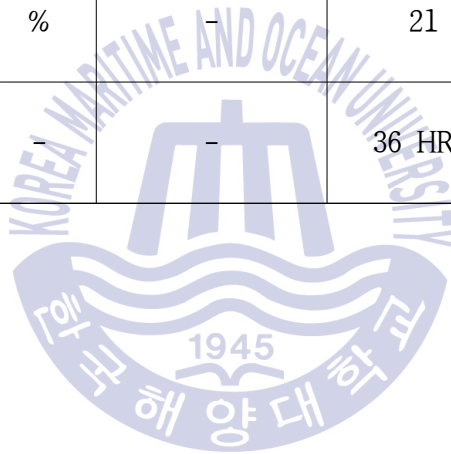
코팅을 하지 않은 볼트(Non-coating bolt)와 TiN볼트의 기계적 특성을 시험한 결과는 Table 4.20과 Table 4.21과 같이 측정되었다. 먼저 Non coating bolt 시편의 기계적 특성 테스트결과 인장강도는 954 N/m<sup>2</sup>, 항복점은 876 N/m<sup>2</sup>, 연신율은 21%, 경도는 36 HRC로 측정되었다. 그리고 TiN 코팅볼트(TiN-Coating Bolt)의 기계적 특성 측정 결과, 인장강도는 966 N/m<sup>2</sup>, 항복점은 881 N/m<sup>2</sup>, 연신율은 21%, 경도는 36 HRC으로 나왔다. 이 시험 결과로 보아 약간의 차이는 있으나 B7 모재에 TiN을 증착함으로써 인장강도나 항복강도, 연신율이 특별히 저하되거나 향상되는 것은 아닌 것으로 사료되었다. 즉, TiN 증착이 B7의 모재가 변형되거나 탈리되는 현상에 영향을 미치지 않고, 박막 증착이 이뤄짐에도 모재의 고유의 특성 및 모양이 보존됨을 확인 할 수 있었다.

〈Table 4.20〉 Test report of mechanical properties (Non-coating bolt)

Test item	Unit	Sample division	Result value	Test method
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>		954	ASTM A 370-12
Yield Strength	N/m <sup>2</sup>	-	876	ASTM A 370-12
Elongation	%	-	21	ASTM A 370-12
Hardness (HRC)	-	-	36 HRC	ASTM A 370-12

〈Table 4.21〉 Test report of mechanical properties  
(TiN-coating bolt)

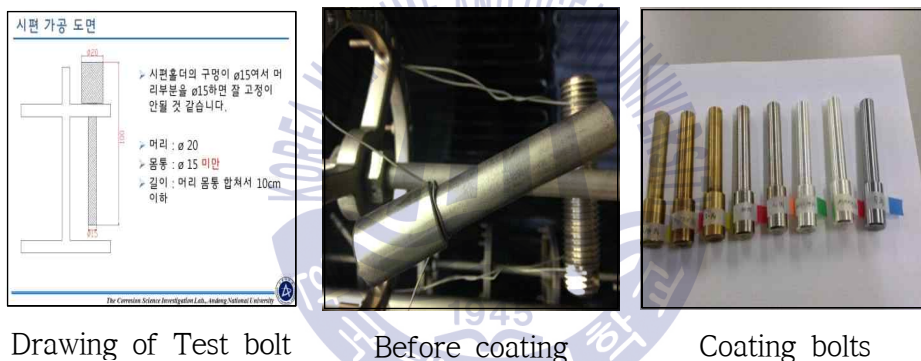
Test item	Unit	Sample division	Result value	Test method
Tensile strength	N/m <sup>2</sup>	-	966	ASTM A 370-12
Yield Strength	N/m <sup>2</sup>	-	881	ASTM A 370-12
Elongation	%	-	21	ASTM A 370-12
Hardness (HRC)	-	-	36 HRC	ASTM A 370-12



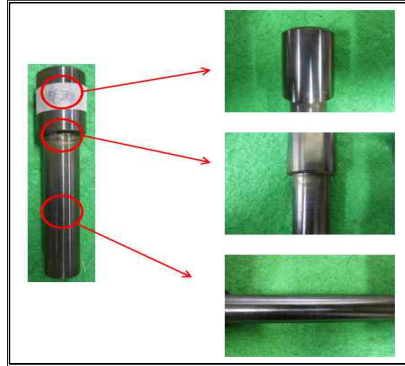
## 4.6 내식특성 분석

### 4.6.1 붕산수에 따른 부식성

5,700 ppm Boric Acid의 200°C 에서 100시간 동안 6개의 다른 종류의 볼트를 테스트 하였다<Fig. 4.18>. 그 결과 코팅을 실시한 볼트와 코팅을 하지 않은 볼트(non-coating bolt)의 부식속도가 다르게 나타났다. 먼저 코팅을 하지 않은 볼트의 경우 시험 후 시편 전체에 균일하게 부식이 일어났다. 또한 다른 시편과 비교했을 때에도 0.0178 mm/yr 의 높은 부식속도 (corrosion rate)를 보였다<Fig. 4.19>.

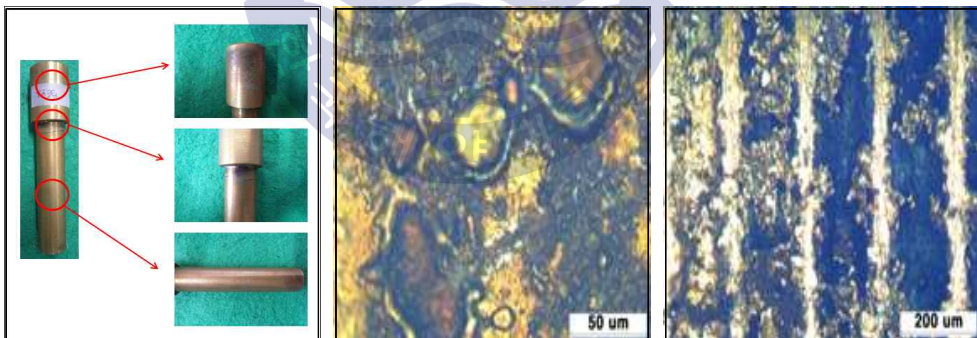


<Fig. 4.18> Sample bolts for corrosion rate test



〈Fig. 4.19〉 Non-coating bolt after corrosion rate testing

티타늄코팅 볼트(Ti-coating bolt)의 경우 시험 후 시편의 색이 진해졌다 〈Fig. 4.20〉. 또한, 부식속도도 0.0136 mm/yr 로 측정 되었다. 니켈코팅 볼트( Ni-coating bolt)는 시험 후 색의 변화는 미비한 수준이었고 국부적으로 코팅이 손상되거나 떨어진 부분이 발견되지 않았다. 부식 속도 또한 0.0077 mm/yr로 비교적 낮은 속도가 측정되었다〈Fig. 4.21〉.

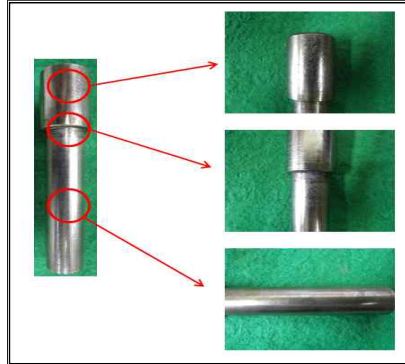


Ti-coating bolt

Head part (x50)

Body part (x200)

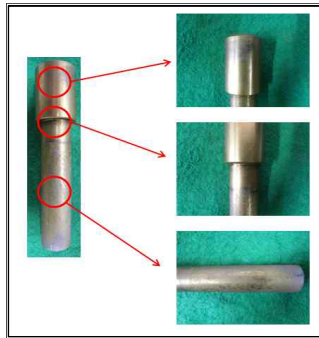
〈Fig. 4.20〉 Ti bolt after corrosion rate testing



〈Fig. 4.21〉 Ni coating bolt after corrosion rate testing

Ti/TiN 볼트는 B7 볼트에 티타늄(Ti) 코팅을 한 후, 티타늄(Ti) 및 질소(N)를 혼합하여 코팅한 볼트로 시험 전과 후의 외관상의 변화는 거의 없었고 봉산수테스트 중에서 가장 낮은 부식속도인 0.0044 mm/yr 로 측정되었다<Fig. 4.22>. TiN/Ag-coating bolt는 TiN으로 코팅을 한 후 그 위에 은(Ag)으로 한번 더 코팅을 실시한 볼트로, 2번의 시험을 실시하였는데 첫 번째는 가장 높은 부식속도인 0.0254 mm/yr, 두 번째는 0.0103 mm/yr 으로 측정되어서 평균 부식속도는 0.0179 mm/yr 으로 계산 되었으며, 외관상 색의 변화는 크나 코팅 표면의 박리는 관찰이 되지 않았다<Fig. 4.23>.

봉산수 부식특성 평가 결과, 코팅물질의 종류에 따라 각각 다른 부식속도를 보였고 또한 박리현상이 일어나는 볼트가 생기기도 하였다. 결과적으로 Ti/TiN 볼트가 가장 낮은 부식속도를 나타내었고, 외관상 변화도 가장 적었으므로 코팅의 효과가 있다고 판단된다<Table 4.22><Fig. 4.24>.

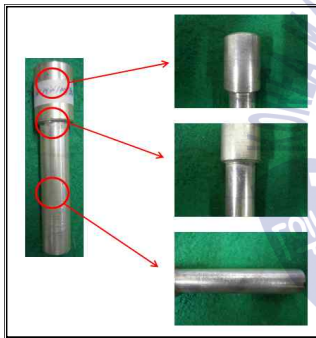


Ti/TiN-coating bolt

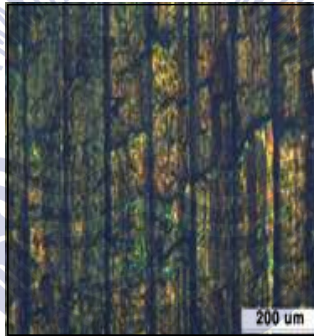


Body part

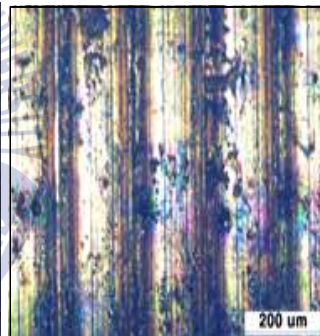
<Fig. 4.22> Ti/TiN coating bolt after corrosion rate testing



TiN/Ag-coating bolt



Head part (x50)



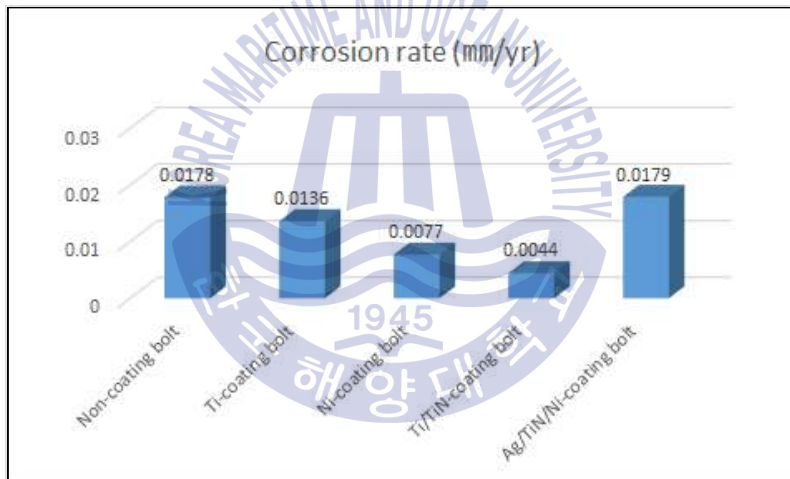
Body part (x200)

<Fig. 4.23> TiN/Ag-coating bolt after corrosion rate testing



<Table 4.22> Corrosion rate of bolts

Coating type	Corrosion rate (mm/yr)
Non-coating bolt	0.0178
Ti-coating bolt	0.0136
Ni-coating bolt	0.0077
Ti/TiN-coating bolt	0.0044
Ag/TiN/Ni-coating bolt	0.0179



<Fig. 4.24> The graph of corrosion rate

#### 4.6.2 염수분무에 따른 부식성

염수분무 시험(Neutral salt spray test)은 ASTM B117에 따라 진행되었으며 비교적 짧은 시간 내에 내식성을 평가 하였다. 밀폐된 챔버 안에서 pH6.5-7.2의 중성 염수용액을 계속해서 시편에 분무 하면서 실시되었으며, 이때 염수분무 수는 ASTM D1139 Type IV에 따라 제조된 용액을 사용하였다<Table 4.23>. 이 염수분무 수에 염화나트륨을 첨가하여 염도 5%가 되도록 만들었다. 챔버 내의 온도는 95°F(35°C)로 유지하고 분무 전에 혼탁이 없어야 한다. 분무노즐 압력은  $0.098 \pm 0.010$  MPa로 유지하여 시간당 1 ~ 2 ml의 분무량을 시편에 분사하였다.

시험편의 박막 증착은 Table 4.24와 Table 4.25에 나타난 조건에 따라 스퍼터링으로 Ti를 15분 동안 증착한 후, AIP(Arc ion plating)방법으로 TiN을 15분 동안 증착을 하였다. Fig. 4.25과 같이 코팅을 하지 않은 시험편은 염수분무 시험 결과 부식이 많이 발생한 모습이 관찰되었다. 그에 반해 Fig. 4.26과 같이 Ti/TiN 시험편은 적색 부식이 약하게 발생하는 모습이 관찰되었다. 이는 코팅 층의 두께가 매우 얇아서 생긴 현상으로 분석하였다. 따라서 부식발생을 억제하기 위해 증착시간을 기존의 2배인 Ti 30분, TiN 30분으로 늘리고 나머지 조건은 동일하게 하여 2차 염수분무 시험을 진행 하였다.

증착시간을 2배로 증가 시킨 결과, 15분 동안 증착을 했을 때보다 녹 발생이 적게 발생된 것을 육안으로 확인할 수 있었다<Fig. 4.27>. 이와 같은 결과로 박막 층의 두께 증가가 부식 발생을 억제할 수 있음을 판단하였고, 증착 시간을 45분으로 증가시켜 3차 염수분무 시험 결과를 관찰하였다. 최종적으로 Ti와 TiN을 각각 45분 증착 시 육안으로 부식이 발생되지 않은 것을 확인 하였다<Fig. 4.28>. 이 시험편에 대한 염수분무 시험을 한국 화학융합 시험연구원에서 실시한 결과도 ‘이상 없음’으로 나왔다<Table 4.26><Table 4.27>. 이때의 코팅 층의 두께는 약 2  $\mu\text{m}$  로 측정되었다. 따라서 부식을 방지하기 위한 코팅두께는 최소 약 2  $\mu\text{m}$  이상으로 이뤄져야 함을 확인 할 수 있었다.

〈Table 4.23〉 Code of ASTM D1193-91

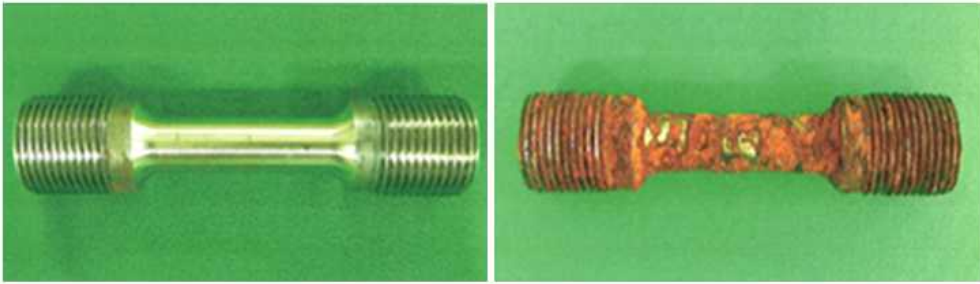
Standard specification for reagent grade water				
	Type 1 *	Type 2 **	Type 3 ***	Type 4
Electrical conductivity Max. ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ @ 25°C)	0.056	1.0	0.25	5.0
Electrical resistivity Min. ( $\text{M}\Omega\text{-cm}$ @ 25°C)	18.0	1.0	4.0	0.2
pH @ 25°C	-	-	-	5.0 - 8.0
TOC max. $\mu\text{g}/\text{l}$	100	50	200	no limit
Sodium max. $\mu\text{g}/\text{l}$	1	5	10	50
Silica max. $\mu\text{g}/\text{l}$	3	3	500	no limit
Chloride max. $\mu\text{g}/\text{l}$	1	5	10	50
* Requires the use of a 0.2 $\mu\text{m}$ membrane filter.				
** Prepare by distillation.				
*** Requires the use of a 0.45 $\mu\text{m}$ membrane filter.				

<Table 4.24> Ti deposition final conditions

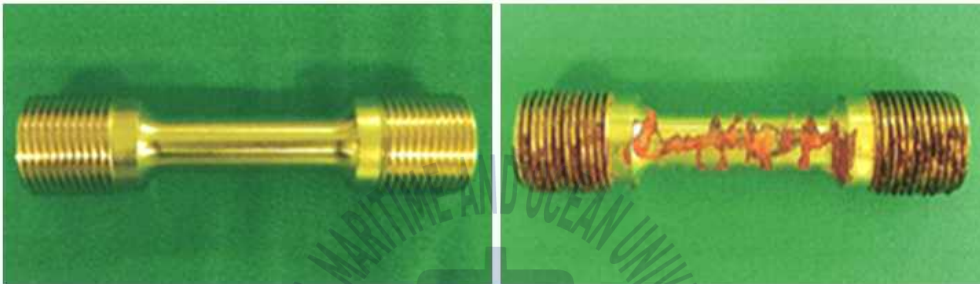
Conditions	Ti (Sputtering)	
Degree of beginning vacuum	$1 \times 10^{-5}$ torr	
Plasma power	60 V $\times$ 35 A (2.1 kW )	
Target size and source	140 mm (width) $\times$ 1,280 mm (height) $\times$ , Ti (99.99%)	
Degree of working vacuum	$1.5 \times 10^{-3}$ torr	
Amount of gas	Ar	N
	150 SCCM	
Working temperature	150°C	
Working time	15min	

<Table 4.25> TiN deposition final conditions

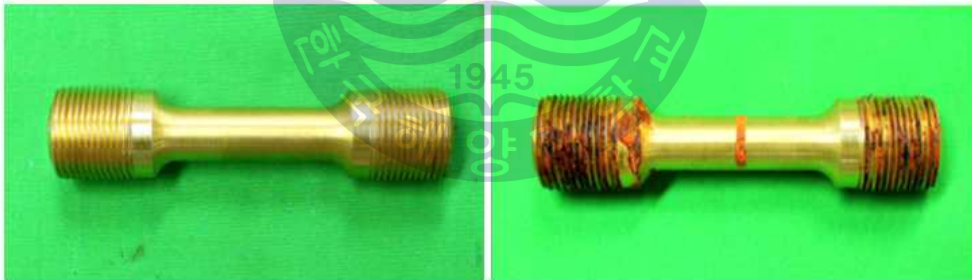
Conditions	TiN (AIP)	
Degree of beginning vacuum	$1 \times 10^{-5}$ torr	
Arc power	70 V	
Target Size and source	76.2 mm (diameter) $\times$ 30 mm (thick), Ti (99.99%)	
Degree of working vacuum	$5.8 \times 10^{-4}$ torr	
Amount of gas	Ar	N
	150 SCCM	750 SCCM
Working temperature	150°C	
Working time	15min	



<Fig. 4.25> Neutral salt spray test result of non coating bolt



<Fig. 4.26> Neutral salt spray test result of Ti/TiN bolt (15min)



<Fig. 4.27> Neutral salt spray test result of Ti/TiN bolt (30min)



<Fig. 4.28> Neutral salt spray test result of Ti/TiN bolt (45min)

<Table 4.26> Neutral salt spray test result A

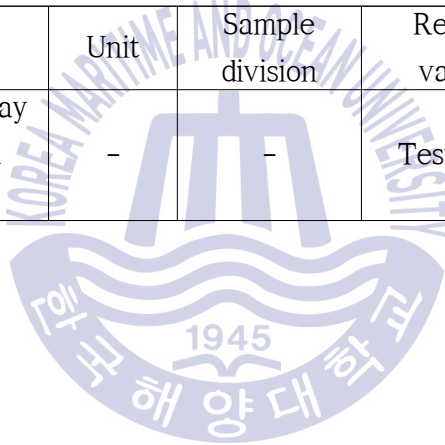
sample name : metal specimens (Coating bolt A)(KTR)

Test item	Unit	Sample division	Result value	Test method
Neutral Salt Spray Test(200h, red green occur)	-	-	Test OK	ASTM B117-11

<Table 4.27> Neutral salt spray test result B

sample name : metal specimens (Coating bolt B)(KTR)

Test item	Unit	Sample division	Result value	Test method
Neutral Salt Spray Test(200h, red green occur)	-	-	Test OK	ASTM B117-11



## 제 5 장 결 론

본 연구에서 PVD법을 이용하여 TiN 박막을 볼트 B7에 증착하여 그 박막의 형성 및 내식특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 박막 증착을 위한 시험편의 제작 조건에 있어 Quenching 온도가 상승 되었을 시 기계적 특성이 상승 하며 Tempering 온도를 조절함으로써 연신을 또한 조절이 가능함을 확인 할 수 있었다.

2. TiN을 증착함에 있어 질소 분압을 높이면서 아르곤 가스 유입량을 낮추어 작업 진공도를 높임에 따라 순수한 TiN을 증착 할 수 있음을 SEM image 및 XRD pattern을 통해 관찰하였다. 즉 가스분압, 작업 진공도가 TiN 물질의 특성에 매우 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

3. TiN이 증착된 B7 볼트에 기존 원자력 발전소의 조사량과 동일한 감마선을 일정시간 조사를 하고 난 뒤 전, 후를 비교한 결과 TiN 증착으로 인해 내방사선에도 기계적 특성이 변하지 않는 것을 확인하였고, 이것으로 보아 TiN증착을 통해 내부 피폭을 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

4. TiN 증착으로 인해 A193 B7 볼트 모재가 변형되거나 탈리 현상이 일어나지 않고 모재 고유의 특성이 유지됨을 TiN 증착 전, 후의 기계적 특성이 변하지 않는 것을 통해 확인되었다.

5. 봉산수 부식시험에 따른 부식속도 측정 결과는 증착을 하지 않은 볼트에 비해 여러 다른 물질의 증착이 이뤄진 볼트의 부식속도가 느림을 확인하였다. 특히, Ti/TiN 볼트의 경우 부식속도는 0.0044 mm/year 로 증착을 하지 않은 볼트의 부식속도 0.0178 mm/year 와 비교했을 시 느리게 진행됨을 알 수 있었다.

6. 박막 층의 두께 증가가 부식 발생을 억제할 수 있음을 염수분무시험을 통해 확인하였고, Ti와 TiN을 각각 45분씩 증착을 하여 코팅 층의 두께가 약  $2\mu\text{m}$ 가 되었을 시 염수분무시험에 따른 부식발생이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

7. 이상의 결과를 통하여 무공해 박막 증착 프로세스 PVD법을 이용하여 우수한 내식성을 갖는 TiN 박막 제작이 이뤄졌다. 이에 따라 향후에는 더 강화된 조건 속에서도 내식성을 갖는 표면처리의 방법 및 조건에 대한 연구 및 검토가 필요할 것으로 생각한다.





## 참고문헌

1. 한국수력원자력 지식마당 계속운전 개요[Online] Available at <http://cms.khnp.co.kr/knowledge/continued-operation> [Accessed 01 September 2015]
2. 박광수, *Nuclear Energy Yearbook 제1편 에너지 정세와 원자력 동향* 박광수 에너지 경제연구원 전력정책연구실 선임연구위원
3. 양맹호, *원자력산업 2015년 10월호-미국 원자력산업의 최근 동향과 국내 시사점*, 한국원자력산업회의. pp. 34
4. 이명훈, 2000. Advanced surface coating techniques using plasma, *한국박용기관학회지*. pp. 395 ~ 400
5. 최시영, 김진섭, 마대영, 박옥동, 2008. *박막 공학의 기초*. 일진사, pp. 18
6. 김선규, 2011. *표면공학(Surface Engineering)*. 두양사. pp.77 ~ 78
7. 도금기술 용어사전, 2000. 6., 도서출판 노드미디어
8. 염근영, 2012. *플라즈마 식각기술(Plasma Etching Technology)*. 도서출판영. pp. 89 ~ 90
9. 정진욱, 2013. *플라즈마전자공학*. 청문각. pp. 9
10. 고미야 소지, 1990. *초고진공이 여는 세계*. 3<sup>rd</sup> Ed. Translated by 한명수. 전파과학사
11. N. A. G. Ahmed, 1987, *Ion plating technology,*” *John Wiley & Sons.*

12. M. G. Hocking, V. Vasantasree, and P. S. Sidky, 1989, *Metallic and ceramic coating,*” Longman Scientific & Technical. pp. 49 ~ 102
13. R. L. Boxman and S. Goldsmith, 1987, *Cathode-spot arc coatings: Physics, deposition and heating rates, and some examples, Int. J. Surface and Coatings Tech.,* Vol. 33, pp. 153 ~ 167
14. D. M. Mattox, *Electrochem. Tech.,* 2 (1964) 295
15. D. M. Mattox, US Patent # 3, 329, 601 (1974)
16. 村山洋一, 松本政之, 柏本邦宏, *應用物理*43 (1974) 687
17. R. F. Bunshah and A. C. Raghuram, *J. Vac. Sci. Technol.,* 9(1972) 1385
18. L. M. Lidsky, *J. Appl. Phys.,* 33 (1962) 2490
19. Yun Kon Joo, 2008. *A Study on the Surface Properties of Arc Ion Plating - TiAlN Thin Film Manufactured by Experiments Design Method. Master.* Changwon National University. pp. 10 ~ 13
20. Mitsuharu Konuma, 1992. *Film Deposition by Plasma Techniques,* Springer-Verlag,Berlin. pp. 126 ~ 141
21. Brian Chapman, 1980. *Glow discharge processes.* John wiley & Sons,N.Y., pp. 177 ~ 180
22. Park Jung-hoon, 2007. TiO<sub>2</sub> deposition mode change and application by O<sub>2</sub> flow modulation in reactive sputtering, Ajou Univ. pp. 5 ~ 6
23. Brian Chapman, 1980. *Glow Discharge Process.* A Wiley-Interscience Publication. pp. 139 ~ 184
24. John E. Mahan, 2000. *Physical Vapor Deposition of Thin Films.* A Wiley-Interscience Publication. pp. 153 ~ 264

25. 최시영, 김진섭, 마대영, 박옥동, 2008. *박막 공학의 기초*. 일진사, pp. 33 ~ 35
26. 和佐孝·早川 茂 著: 薄膜化 技術 第 2 版, pp. 77~108
27. 岡本{ 幸雄: プラズマ}プロセッシングの 基礎, 1993, pp. 71~88
28. 양형렬 등, 2003. *기계금속재료*. 보문당. pp. 371 ~ 374
29. Jung Sang-Bae, 2008. *Study of Physical Properties and Corrosion characteristic of TiN, TiAlN film by AIP*. Master. Chonnam National University
30. T. B. Massalski et al, 1994. *Metastable and equilibrium phases in mechanically alloyed aluminium magnesium mixtures (Carnegie-Mellon University, Pittsburg, Pennsylvania, USA)*. Metallurgical and Materials Trans A., Vol 25A, pp. 73 ~ 79
31. Kim Hae-Ji, 2007. *Effects of Deposition Parameters in Arc Ion Plating on the Surface Characteristics of TiN-Coated High Speed Steel*. Ph.D. Gyeongsang National Univ. pp. 24 ~ 25