

상대 마찰재에 따른 DLC 코팅의 트라이볼로지적 특성평가

이동춘, 이진우, 김석삼*
경북대학교 대학원 기계공학과
* 경북대학교 기계공학부

Influence of counter-bodies on the tribological behavior of diamond-like carbon coatings

Dong Choon Lee, Jin-Woo Yi, Seock Sam Kim*,
Graduate School, Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University
* Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University

Abstract - Diamond-like carbon(DLC) films are considerable research interest because of their widespread applications as protective coatings in areas such as optical windows, magnetic storage disks, car parts, biomedical coatings and as micro-electromechanical devices(MEMs).

DLC films were deposited on WC-Co by PECVD using Ar, C₂H₄ gas. Tribological tests were conducted using a ball-on-disk type tribometer in dry air. Three kinds of counter-bodies balls were used. The counter-bodies balls are SM45C, SUJ2 and ZrO₂(3.17mm in diameter). Wear rate of the samples were calculated after measuring the worn-out volume of the wear track.

As results wear test, the higher hardness of counter-bodies, friction coefficient low. As result of XPS estimation, wear debris generated as an oxide lower the friction coefficient.

Keyword-Diamond-like carbon, wear test, wear mechanism, tribology

1. 서론

산업이 고도화 되어감에 따라 정밀기계산업이나 전자산업 분야에서의 윤활성 초경박막 코팅 기술의 필요성 및 그 비중이 날로 증대되고 있다. 또한 우주산업의 발달과 함께 수분이 없는 조건에서의 윤활성 증진 기술의 필요성이 크게 대두되고 있다. 다이아몬드상 카본(Diamond-like Carbon:DLC) 필름은 다이아몬드와 유사한 높은 경도,

smooth한 합성 표면, 낮은 마찰계수 및 내마모성 등 매우 우수한 기계적 특성을 갖고 있어서 우주산업용 기계부품의 윤활 코팅으로 적합하다는 평가를 받고 있다.

다이아몬드상 카본필름의 합성에 관한 최초의 보고는 1950년대로 거슬러 올라가게 되지만, 본격적인 연구의 시작은 1971년 Aisenberg와 Chabot가 고상카본전극의 아크를 이용한 카본이온빔에 의해 다이아몬드

와 유사한 성질의 경질카본 필름을 합성하였다는 보고서가 발표되면서부터 이다. 그 후, Spencer 등이 같은 방법으로 경질 카본 필름을 합성하여 위의 결과를 검증하였다. 그 이후, 주로 성막속도의 증진을 위한 이온 플레이팅[1, 2], 그리고 DC 혹은 RF를 이용한 플라즈마 CVD[3, 4]에 의한 합성이 보고되었으며, 플라즈마 CVD법의 단점을 보완하고자 하는 ECR, DC, RF 혹은 Ion beam을 이용한 스퍼터링[5], 그리고 최근 Laser ablation을 이용한 합성에 이르기까지 다양한 방법을 이용한 연구결과가 발표되고 있다. 1980년대 초반에 분야 연구의 개척자인 Weissmantel과 Andersson은 각각 합성의 방법과 필름의 특성, 합성기구에 관한 review paper를 발표한 바 있다.[6, 7] Angus 등은 합성방법부터 필름의 특성과 합성기구에 이르는 폭넓은 논문을 발표하였고, 최근 막상 다이아몬드의 합성을 포함한 준 안정상 카본필름의 합성에 관한 논문을 발표하였다. 다이아몬드상 카본필름의 특성화 기술에 관해서는 Tsai와 Bogy, 그리고 Chalker의 광범위한 논문이 주목할 만하다. 미국, 일본, 유럽 등 선진국에서는 다이아몬드상 카본필름에 관한 많은 연구결과가 발표되었다. 그러나 국내에서는 아직도 이 재료에 관한 학계와 산업계에 관심이 비교적 낮아, 기초연구의 단계를 크게 벗어나지 못하고 있다. 이 재료를 이용한 응용제품의 개발가능성이 높고 응용분야가 대단히 넓다는 점을 고려해 볼 때 더 많은 연구 개발이 국내에서 이루어져야 한다.

DLC 코팅 막에 대한 기존의 연구는 대부분 DLC 증착기술 또는 DLC 코팅 자체의 특성에 관한 연구가 수행되어져 왔다. 그러

나 DLC 코팅의 트라이볼로지 특성은 상대 마찰재의 특성에 큰 영향을 받지만 DLC 코팅과 상대 마찰재의 상관관계를 연구가 부족하다. 본 연구에서는 각각 성분이 틀리고, 경도가 다른 SUJ2, SM45C, ZrO₂을 상대 마찰재로 사용하여 DLC 코팅의 마찰, 마멸 특성을 연구하였다.

2. 실험

DLC 필름을 합성하기 위하여 Hybrid Coating System을 사용하였으며 장치의 개략도는 Fig.1과 같다. Hybrid Coating System은 크게 진공 챔버, 진공 배기 장치, 가스공급 장치, 금속이온발생원 그리고 전원공급장치 등으로 구성되어 있다.

DLC 코팅막은 Ar etching후 Si와 carbon interlayer를 만든후 DLC 코팅막을 증착시켰다. DLC 코팅막을 증착시킬 때 진공도 1.733Pa, 온도는 181℃에서 90분간 진행하였다. 사용 가스는 Ar 10SCCM, C₂H₂ 20SCCM을 사용하였다. 기판은 DLC 코팅막의 기계적 특성 및 트라이볼로지 특성 평가를 위하여 WC-Co와 실리콘 웨이퍼(silicon wafer, 200μm)를 사용하였다.

시편의 유기물 세정은 아세톤 및 에틸알콜을 사용하여 초음파 세정(ultrasonic cleaning)을 각각 20분간 하였다.

증착된 DLC 필름의 두께, 잔류응력, 경도를 측정하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscope), two beam-splitter 방식의 응력 측정 장치, 나노인덴테이션 방식의 MZT-4 미소경도 측정기를 이용하였다.

DLC 필름의 트라이볼로지적 특성을 관찰하기 위하여 ball-on-disc type의 마모시험기를 이용하여, 50g, 100g, 150g의 수직 하

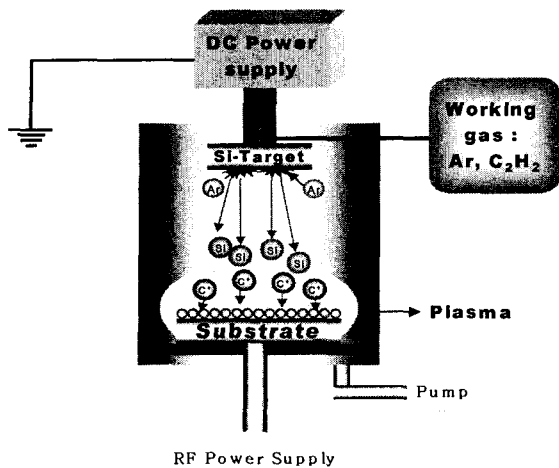


Fig. 1 Schematic of Hybrid Coating System

중과 200rpm의 속도를 유지시켜 습도 40%, 상온에서 50000회까지 시험을 수행하였다. 상대재료는 직경 3.17mm의 SM45C 볼, SUJ2 볼, ZrO₂ 볼을 사용하였다. 시험 후 DLC 코팅막과 볼의 마모상태를 Laser Microscope (LM)과 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였으며, XPS로 DLC 필름의 마모 입자 성분을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

MEMS용 능동소자, 고집적 자기디스크 헤드, 저장매체 인터페이스 등 첨단 산업분야의 각종 기계장치 등의 고성능화, 소형화에 미소한 마모, 마찰력의 변동이 매우 중요한 문제가 되고 있다[8]. 이러한 트라이볼로지 분야에 적용하기 위한 DLC 코팅막의 트라이볼로지 특성 연구는 매우 중요하다.

DLC 코팅막의 기본적인 기계적 특성을 기초로 상대 마찰제와 하중을 달리하여 DLC 코팅막의 마모 거동 특성을 조사하였으며, 시험 후 마모흔을 Laser Microscope와 SEM을 이용하여 관찰하였다. 증착된 DLC 코팅막의 잔류응력 및 미소경도는 각

각 $2.7005 \pm 0.27695\text{GPa}$, $24.442 \pm 0.471\text{GPa}$ 이고, Young's modules $410.413 \pm 4.744\text{GPa}$, 두께는 $1.997\mu\text{m}$ 로 나왔다.

Fig. 2는 각 볼 시편에 따라 하중별로 마찰계수를 비교 하여 도시하였다. 하중이 50g일 때는 SM45C 볼 시편이 가장 낮은 마찰계수를 보였으나 하중이 증가하면서 SUJ2 볼 시편이 가장 낮은 마찰계수를 보였다. SM45C 볼 시편의 경우 하중이 증가하면서 마찰계수도 증가 하는 것이 보인다. 이것은 하중이 증가 하면서 DLC 코팅과 비교적 경도가 낮은 SM45C 볼 시편의 실 접촉 면적이 넓어지면서 마찰계수가 증가하는 것으로 사료된다. 이것은 Fig. 2에서 볼 시편의 면적을 비교한 그래프에서 보면 알 수 있다. SUJ2 볼 시편과 ZrO₂ 볼 시편의 경우 하중이 증가 하면서 마찰계수가 낮아지는 형태를 볼 수 있다. 이것은 두 시편이 SM45C 시편보다 경도가 높기 때문에 하중이 증가 하여도 실 접촉 면적이 상대적으로 많이 증가 되지 않았고 반면에 DLC와 상대 마찰 볼 시편간의 물질이동(material transfer)현상이 증가하였기 때문이다. 특히 ZrO₂ 볼 시편의 경우 경도가 높기 때문에 하중이 증가되면서 마찰계수 현저한 감소현상을 볼 수 있다.

Fig. 3은 볼 시편에 나타난 마모흔의 면적을 수치화 하였다. 여기에서 볼 수 있듯이 하중이 증가 하면서 마모흔의 면적도 같이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 실접촉 면적이 하중이 증가 하면서 같이 증가 되었다고 볼 수 있다. 볼 시편의 마모흔의 면적이 가장 작은 것은 ZrO₂ 볼이고, 가장 넓은 것은 SM45C 볼이다. 이 결과는 상대 마찰재로 사용된 볼 시편의 경도에 영향 인

것으로 판단된다. Fig. 4과 Fig. 5은 볼과 DLC의 마멸율을 나타내었다. 볼 시편의 마멸율은 하중이 증가하면서 마멸율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 볼 시편의 마멸율과 DLC 코팅막의 마멸율을 비교 해 보면 볼 시편의 마멸율이 높게 나타난다. 이것은 DLC 코팅막의 경도가 상대 마찰재로 사용된 볼 시편 보다 경도가 높기 때문이다. ZrO_2 의 경우는 경도가 상대적으로 높기 때문에 DLC 코팅의 마멸율과 거의 비슷하게 나오고 있다. Fig. 6은 각 볼에 대하여 하중 150g일 때의 마멸 흔적을 LM(Laser

Microscope)를 이용하여 찍은 사진이다. SUJ2 볼에서 검은 줄무늬의 물질이동층이 가장 많이 보인다. 이것으로 인해 마찰계수가 낮게 나왔다. 경도가 가장 높은 ZrO_2 볼은 마모흔적이 가장 작고 입자들이 많이 퍼져 있는 것을 알 수 있다. Fig. 7는 하중 150g일 때 상대 마찰재 볼에 대한 DLC 코팅막의 마모트랙을 LM으로 관찰한 사진이다. 전체적으로 abrasive wear가 발생하고 있다. 중심부에서는 슬라이딩 방향을 따라 줄무늬가 나타나고 있고 양 옆으로는 마멸 입자가 쌓여 있는 것을 확인 할 수 있다.

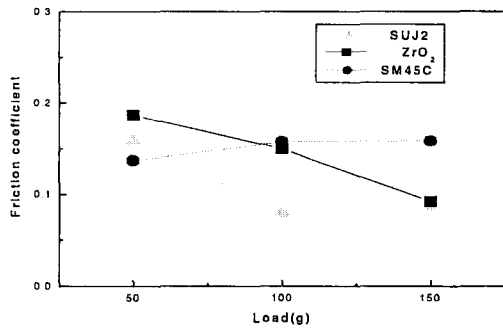


Fig. 2 Variation of the friction coefficient with the load for the sliding of counter-bodies balls against the DLC coating.

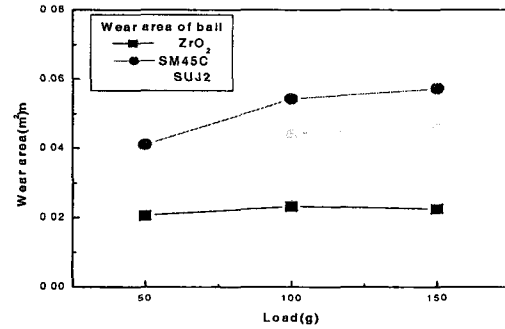


Fig. 3. Wear area of balls

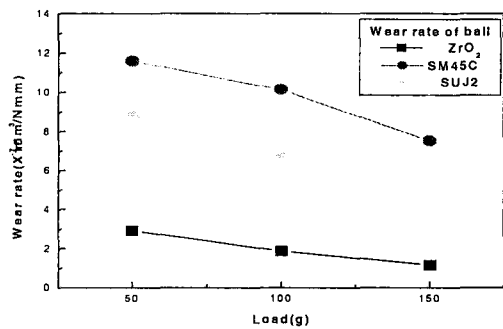


Fig. 4 Wear rate of balls

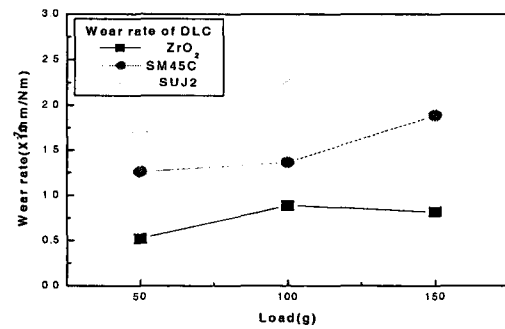
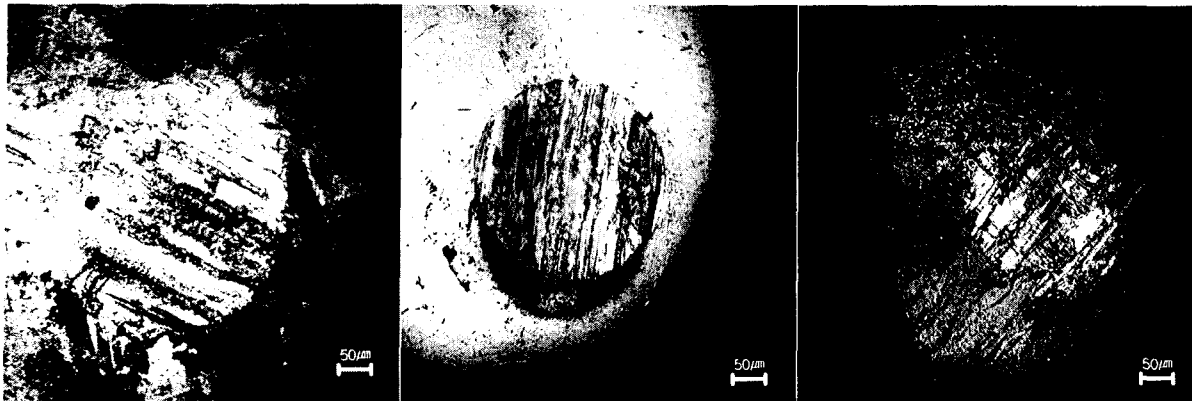


Fig. 5 Wear rate of DLC coatings



(a) SM45C

(b) SUJ2

(c) ZrO₂

Fig. 6 LM micrographs of the wear scar on balls after wear test against DLC coating (Normal load 150g).



(a) SM45C

(b) SUJ2

(c) ZrO₂

Fig. 7 LM micrographs of wear trace on DLC coating after wear test against balls (Normal load 150g).

Fig. 8은 하중 150g 조건에서 마모 시험 후 볼 시편의 마모 입자를 SEM을 이용하여 찍은 사진이다. 볼 시편에서는 abrasive wear가 일어나면서 슬라이딩 방향의 반대 쪽으로 마모입자들이 축적되는 모습을 볼 수 있다. Fig. 9는 SEM을 이용하여 DLC coating 마멸 트랙의 양 옆의 마멸입자를 확대해서 본 사진이다. SM45C 볼을 상대 마찰재로 사용한 경우의 마모입자는 Si의 성분을 가지고 있으며 응착이 일어났음을 알 수 있다(Fig. 11(a)).

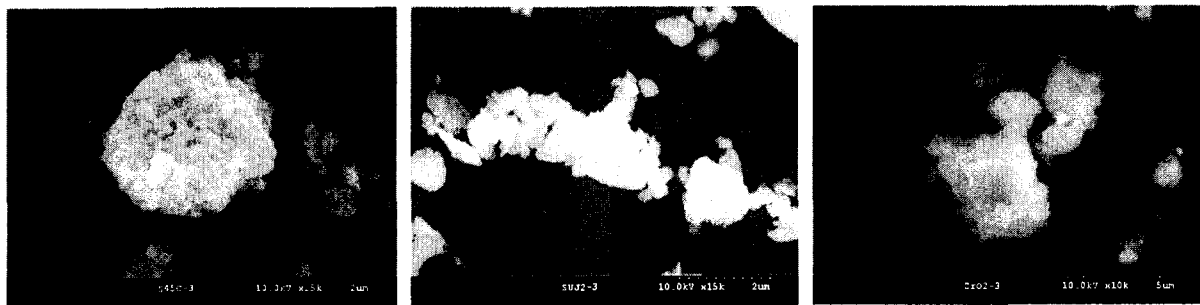
SUJ2 볼을 사용한 경우의 마모입자는 산화물 형태인 SiO₂의 성분을 지니고 있고, ZrO₂의 마모입자도 산화물 형태인 ZrO₂의 성분을 가지고 있다(Fig. 11(b,c)).

XPS로 DLC 코팅막의 성분분석 결과는 SM45C의 경우는 C피크와 O피크 그리고 Si피크가 나타난다. 상대적 구성 비율은 C가 90.1%, O가 9.8%, Si가 0.1%로 나왔다. 상대 마찰재의 C와 Si이 외의 성분들(Mn, P, S)은 검출되지 않았다. SUJ2 볼을 상대 마찰재로 사용한 DLC 코팅막의 XPS 성분



(a) SM45C($\times 2500$) (b) SUJ2($\times 1000$) (b) ZrO₂($\times 1000$)

Fig. 8 SEM micrographs of wear debris on balls after against DLC coating(Normal load 150g)



(a) SM45C($\times 25000$) (b) SUJ2($\times 15000$) (c) ZrO₂($\times 10000$)

Fig. 9 SEM micrographs of wear debris on DLC coating after against balls(Normal load 150g).

분석 결과는 SM45C와 비슷하게 나타났다. 상대적 구성 비율은 C가 85.0%, O가 14.4%, Si가 0.6% 나왔다. 여기서도 상대마찰재의 다른 성분들은 나타나지 않았다. ZrO₂를 상대 마찰재로 사용한 DLC 코팅막의 XPS 성분분석 결과는 C피크와 O피크 그리고 Zr피크가 나타났다. 상대적 성분 비율은 C가 80.2%, O가 17.6%, Zr이 2.2%가 나왔다. 위의 결과를 보면 SM45C와 SUJ2를 상대 마찰재로 사용한 경우에는 Si가 wear mechanism에 주된 영향을 주었고, ZrO₂를 상대 마찰재로 사용한 경우에는 Zr이 주된 영향을 주었다. Fig. 11을 보면 SUJ2 볼과 ZrO₂ 볼을 상대 마찰재로 사용한 마모 시험에서는 마모입자들이 산화물

형태로 발생되었고 SM45C 볼을 사용한 마모시험에서의 마모입자들은 산화물 형태가 아닌 Si형태를 지니고 있다. SUJ2 볼과 ZrO₂ 볼을 상대 마찰재로 사용한 마모 시험에서는 마모입자들이 산화물로 발생되면서 하중이 높아질수록 마찰계수를 낮추는 영향을 주었다고 사료 된다.

4. 결론

PECVD 방법으로 증착한 DLC 코팅막을 상대 마찰재를 달리하여 마모 시험을 수행하였다. 상대 마찰재로는 SM45C, SUJ2, ZrO₂ 볼을 사용하였으며, 마모시험은 pin-on-disk 형태의 tribometer을 사용하였다. 마모 시험 조건은 상대 마찰재 마다 각

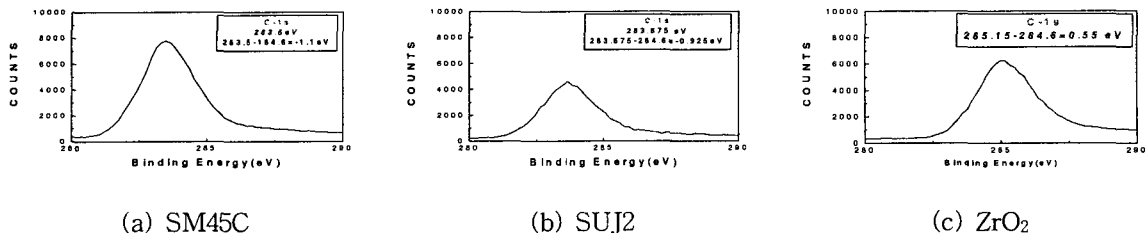


Fig. 10 XPS C peak on wear trace of DLC coating.

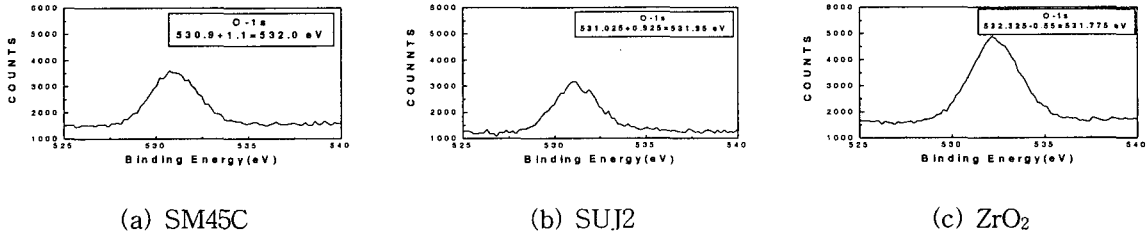


Fig. 11 XPS O peak on wear trace of DLC coating.

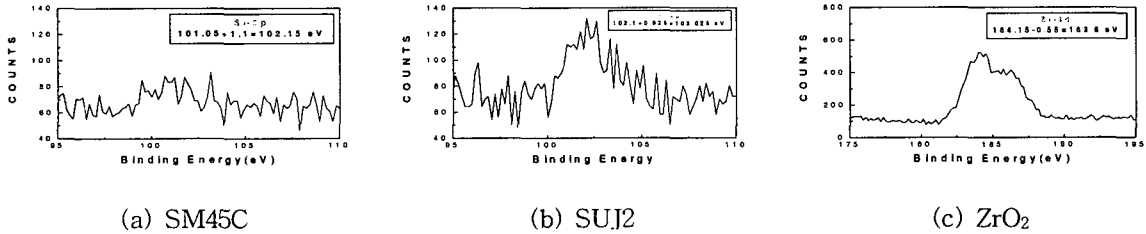


Fig. 12 XPS Si, Zr peak on wear trace of DLC coating.

각 하중 50g, 100g, 150g을 주었으며 슬라이딩 속도는 200rpm, 습도 40% 상온에서 수행하였다. 마모 시험 후 XPS로 마멸면의 성분을 조사하였다.

- 1) SM45C 볼을 상대 마찰재로 사용한 경우 하중이 증가 하면서 마찰계수도 같이 증가 하였고, SUJ2 볼이나 ZrO₂ 볼의 경우 하중이 증가 하면 마찰계수가 낮아 진다. 이것은 상대적으로 경도가 낮은 SM45C 볼은 하중이 증가 하면서 실 접촉면적이 증가가 마찰계수를 높인 주된 요인이다. 경도가 높

은 ZrO₂의 경우는 SM45C와는 반대로 하중이 증가하여도 실 접촉면적의 증가가 거의 없고, DLC 코팅막과 불의 물질이동 현상에 의해 마찰계수가 낮아졌다. 볼 시편의 마모율은 경도가 낮은 SM45C 볼이 가장 높고, 경도가 높은 ZrO₂ 볼이 가장 낮다. SM45C 볼과 SUJ2 볼의 마모율은 DLC 코팅막의 마모율보다 높으나 경도가 높은 ZrO₂ 볼의 마모율은 DLC 코팅막의 마모율과 비슷하다.

- 2) 전체적으로 abrasive wear이 일어나

면서 발생한 마모입자들이 DLC 코팅의 마멸 흔적 양옆과 볼의 슬라이딩 방향 반대 방향으로 쌓이게 된다. 이때 생성된 마모입자는 SM45C 볼은 Si성분을 가지고 있으며, SUJ2 볼은 SiO₂, ZrO₂ 볼은 ZrO₂의 성분을 가지고 있다. 즉, SUJ2 볼과 ZrO₂ 볼은 마모입자가 산화물형태로 생성되고, SM45C 볼의 경우에는 산화물형태가 아니 Si로 생성된다. 이것으로 인해 SUJ2 볼이나 ZrO₂ 볼을 상대 마찰재로 사용했을 때 마찰계수가 낮아졌다.

참고문헌

- [1] C.Weissmantel, K.Bewilogua, C. Schurer, K.Breuer and H.Zscheile, Thin Solid Films, Vol. 61 (1979) 315-325.
- [2] K.Bewilogua, D.Dietrich, L.Pagel, C.Schurer and H.Zscheile, Surf. Sci., Vol. 86 (1979) 308-313
- [3] L.Holland and S.M.Ohja, Thin Solid Films, Vol. 58 (1979) 107-116
- [4] D.Nir, R.Kalish and G.Lewin, Thin Solid Films, Vol. 117 (1984) 125-130
- [5] M.Kitabatake and K.Wasa, J. Appl. Phys. Vol.56 (1984) 1780-1784.
- [6] C.Weissmanetl, H.J.Erler and G.Reisse, Surf. Sci., Vol.86 (1979) 207-221.
- [7] L.P.Andersson, Thin Solid Films, Vol. 86 (1981) 193-200.
- [8] S.Miyake and R.Kaneko, Thin Solid Films, Vol. 212 (1992) 262-266.