

**하이브리드 시스템을 이용한 Cr-Al-N, Cr-Si-N, Cr-Al-Si-N 코팅막의
미세구조와 기계적 특성과 마찰 거동에 관한 연구**
**Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of
Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings by a hybrid coating system**

윤창성, 김광호*
부산대학교 재료공학과

초 록 : Cr-Al-N, Cr-Si-N 그리고 Cr-Al-Si-N 코팅막을 WC-Co 모재위에 AIP법과 DC 마그네트론 스퍼터링 법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 합성하였으며, Si함량에 따른 Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세구조, 기계적 특성과 마찰 거동에 관해 비교 연구하였다. Cr-Si-N(~35GPa)과 Cr-Al-Si-N(~55GPa) 코팅막의 경도값은 CrN(~23GPa)과 Cr-Al-N(~25GPa) 코팅막과 비교하여 각각 증가하였고, CrN(~0.50)과 Cr-Al-N(~0.84)의 평균 마찰계수는 Si 함량이 9 at. % 일때, Cr-Si-N(~0.30)과 Cr-Al-Si-N(~0.57)으로 각각 감소하였다.

1. 서 론

Cr-Al-N 코팅막은 높은 내산화성과 내마모성으로 인해 cutting tool, tribological forming, casting 등으로 널리 사용되고 있다. 또한 Cr-Al-N 코팅막은 열악한 환경가운데서 뛰어난 내부식성과 내산화성을 가진다. Si첨가는 경도, 내마모성, 내산화성을 향상시킨다고 보고되고 있다. 현재 4성분계 코팅막중 Cr-Al-Si-N 코팅막에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 이번 연구에서는 AIP(Arc Ion Plating)와 DC 마그네트론 스퍼터링법의 복합공정으로 이루어진 하이브리드(Hybrid) 시스템을 이용하여 WC-Co 기판위에 Cr-Al-N, Cr-Si-N, Cr-Al-Si-N 코팅막을 증착하고 코팅막의 Si함량에 따른 미세구조와 기계적 특성을 중점적으로 비교하고 연구하였다.

2. 본 론

2.1 Cr-Al-Si-N 코팅막의 증착

AIP법과 스퍼터링 법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 WC-Co모재위에 Cr-Al-N, Cr-Si-N, Cr-Al-Si-N코팅막을 증착시켰다. 모재는 지름이 25mm, 두께2.5mm, 평균표면 거칠기가 약 0.3 μ m인 디스크 형태이며, 시편표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 아세톤과 알콜을 사용하여 초음파 세정을 실시하였고 다시 1Pa의 Ar 분위기에서 -600V의 bias voltage를 인가하여 15분 동안 이온 세정(ion bombardment)을 행하였다. Cr 원료를 위한 아크 캐소드 건(arc cathode gun) 과 Al과 Si원료의 DC 스퍼터 건(sputter gun)은 챔버의 각 벽면에 설치되어 있으며, 회전이 가능한 홀더로부터 각각 350mm와 250mm로 떨어져 있다. 스퍼터링을 높이기 위하여 Ar(99.999%)가스는 스퍼터링 타겟 홀더 주위로 주입하였으며, 반응성가스인 N₂(99.999%)는 시편홀더 부근으로 주입하였다. 모재의 온도는 챔버 안의 터에 의해 300 $^{\circ}$ C로 유지되었다. 하이브리드 코팅법의 증착조건은 Table. 1에 나타내었다.

Table 1
Typical deposition conditions for CrN, Cr-Al-N, Cr-Si-N and Cr-Al-Si-N coatings by the hybrid coating system

Variable		CrN	Cr-Al-N	Cr-Si-N	Cr-Al-Si-N
Arc	Cr target current	55 A	55 A	55 A	55 A
Sputter	Al target current	-	1.4 A	-	1.4 A
	Si target currents	-	-	0-2.2 A	0-2.2 A
N ₂ : Ar ratio					2 : 1
Base pressure					2.7 \times 10 ⁻³ Pa
Working pressure					4.0 Pa
Substrate temperature					300 $^{\circ}$ C
Substrate to target distance					300 mm
Substrate rotation speed					25 rpm
Typical coatings thickness					~2 μ m

2.2 Cr-Al-Si-N 박막의 특성분석

코팅막의 특성을 분석하기 위하여 코팅막의 두께는 st lus(a-step)로 측정하였고, 코팅막의 결정구조는 CuK α 선(25kV, 10mA)을 이용한 XRD(X-ray diffraction, PHILIPS, X' Pert-MPD S stem)를 통하여 분석하였으며, 코팅막의 경도값을 측정하기 위하여 25g의 하중에서 Knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였다. 코팅막의 마찰계수와 마모특성은 ball-on-disk tpe 장치를 사용하여 측정하였다.마모시의 온도는 약 25 $^{\circ}$ C, 습도는 상습(25-30%)에서 행하여 졌으며, 상대재(counterpart material)로는 평균강도가 700Hy_{0.2}인 강철볼(steel ball)을 1N의 수직하중 하에서 0.2m/s의 sliding speed로 행하였다.

2.3 Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세구조

Cr-Al-Si-N 코팅막 증착을 위해 Si 원료에 대한 스퍼터 전류를 0에서 2.2A까지 시켰으며, 스퍼터에 의한 Al원료 AIP에 의한 Cr원료에 대해서는 각각 1.4A와 55A로 고정하였다. 질소의 함량은 약 50 at.%로 일정하였으며, Si의 함량은 Si의 증가에 따라 감소하였다. Fig. 1은 Cr-Si-N과 Cr-Al-Si-N 코팅막의 Si함량에 따른 미세경도를 보여준다. Si함량이 증가함에 따라 CrN의 경도값인 23 GPa로부터 점차적으로 증가하고, Si함량이 9.3 at.%에서 최대 경도값인 35 GPa에 도달하였다. 또한 Cr-Al-Si-N의 경우 Cr-Al-N의 경도값인 25 GPa로부터 Si 함유량을 증가시켰을 때 8.7 at.%에서 최대 경도값인 55 GPa을 나타내었다.

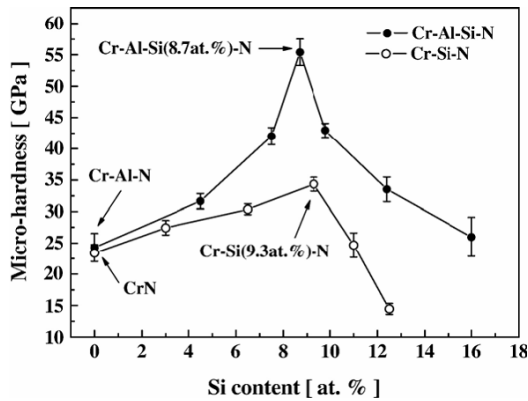


Fig. 1. Microhardness of the Cr-Si-N and Cr-Al-Si-N coatings as a function of Si content.

Fig. 2는 CrN, Cr-Al-N, Cr-Si(9.3at.%)N and Cr-Al-Si(8.7at.%)N 코팅막의 평균 마찰계수를 보여준다. 평균 마찰계수는 Cr-Si(9.3at.%)N and Cr-Al-Si(8.7at.%)N 코팅막의 CrN의 0.50과 Cr-Al-N의 0.84에 각각 0.30과 0.57로 감소하였다.

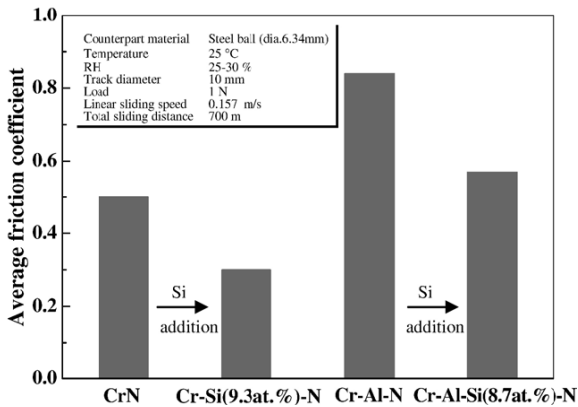


Fig. 2. Average friction coefficients of CrN, Cr-Si(9.3 at.%)N, Cr-Al-N and Cr-Al-Si(8.7 at.%)N coatings against steel ball.

Fig. 3은 Cr-Al-N과 Cr-Al-Si-N 코팅막의 Si 함량에 따른 X-선 회절패턴을 나타낸다. 본 실험에서 Cr-Al-N 박막은 상대적으로 작은 원자 반경을 가진 Al원자에 의한 Cr 원자와의 치환 고용이 나타났으며 이는 CrN에 비해 고각으로 피크이동현상을 통해 확인 하였다. Cr-Al-N 코팅막에 Si를 첨가함에 따라 회절 피크의 강도는 점차 감소하였으며, Si함량의 증가에 따라 피크 퍼짐 현상이 관찰되었다. 일반적으로 이러한 피크 퍼짐 현상은 결정립크기 감소 또는 결정격자 내의 잔류응력에 의한 것으로 보고되고 있다.

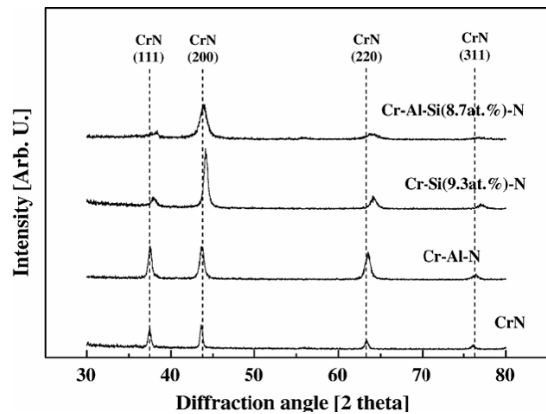


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of CrN, Cr-Al-N, Cr-Si(9.3 at.%)N and Cr-Al-Si(8.7 at.%)N coatings.

3. 결 론

Cr-Al-N, Cr-Si-N 그리고 Cr-Al-Si-N 코팅막을 WC-Co 모재 위에 AIP법과 DC마그네트론 스퍼터링법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 합성하였으며, Si함량에 따른 Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세구조와 기계적 특성에 관해 연구하였다. Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세경도와 마찰계수는 Si함량에 따라 경도는 향상되었고 Si의 첨가에 따른 결정립계 강화에 기인하는 것으로 판단된다. 내마모성의 향상은 Si함량의 증가에 따라 화학적 마모반응을 통한 SiO₂와 Si(OH)₂와 같은 자기 윤활막 생성에 의한 것이라 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] C. Rebbholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Mattew, Surf. Coat. Technol. 115 (1999) 222.
- [2] J. Creus, H. Indriss, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 183.
- [3] B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 182.
- [4] B. Navinsek, P. Panjan, Surf. Coat. Technol. 74.75 (1995) 919.
- [5] X.T. Zeng, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 17 (1999) 1991.
- [6] J.J. Nainaparampil, J.S. Zabinski, A. Korenyi-Both, Thin Solid Films 333 (1998) 88.
- [7] S. Ulrich, S. Sattel, Thin Solid Films 437 (2003) 164.
- [8] B. Rother, H. Kappl, Surf. Coat. Technol. 96 (1997) 163.
- [9] J. Almer, M. Oden, G. Hakansson, Thin Solid Films 385 (2001) 190.
- [10] S.H. Yao, Y.L. Su, Wear 212 (1997) 85.
- [11] M. Cekada, P. Panjan, B. Navinsek, F. Cvelbar, Vacuum 52 (1999) 461.
- [12] R. Saha, R.B. Inturi, J.A. Barnard, Surf. Coat. Technol. 82 (1996) 42.
- [13] J.N. Tan, J.H. Hsieh, Surf. Coat. Technol. 167 (2003) 154.
- [14] F. Regent, J. Musil, Surf. Coat. Technol. 142 (2001) 146.
- [15] M. Kawate, A.K. Hashimoto, T. Suzuki, Surf. Coat. Technol. 165 (2003) 163.