

하이브리드 코팅시스템에 의해 제조된 Ti-Si-N 코팅막의 상대재에 대한 마모거동 연구

박옥남^a, 박종현^a, 윤석영^a, 권식철^b, 김광호^{a*}

^a부산대학교 재료공학부
^b한국기계연구원 표면기술연구부

Tribological Behaviors Against Counterpart Materials of Ti-Si-N Coating Layers Prepared by a Hybrid Coating System

Ok Nam Park^a, Jong Hyun Park^a, Seog-Young^a Yoon, Sik Chol Kwon^b, and Kwang Ho Kim^{a*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, Pusan National University
 Busan 609-735, Korea

^bSurface Technology Department, Korea Institute of Machinery & Materials,
 Changwon 641-010, Korea

(Received 8 February 2003 ; accepted 20 March 2003)

Abstract

Ti-Si-N coating layers were deposited onto WC-Co substrates by a hybrid system of arc ion plating (AIP) and sputtering techniques. The tribological behaviors of Ti-Si-N coating layers with various Si contents were investigated by the dry sliding wear experiments, which were conducted at three different sliding speeds, 0.1, 0.3, 0.5 m/s, against the steel and alumina balls. In the case of steel ball, the average friction coefficient slightly decreased with increasing the sliding speed regardless of Si content due to adhesive wear behavior between coating layer and steel ball. At constant sliding speed, the average friction coefficient decreased with increase of Si content. On the contrary, in the case of alumina ball, the average friction coefficient increased with increasing the sliding speed regardless of Si content, indicating that the abrasive wear behavior was more dominant when the coating layers slide against alumina ball. Through these experimental results, it was found that the tribological behaviors of Ti-Si-N coating layers were effected by factors such as Si content, sliding speed, and kinds of counterpart materials rather than the hardness of coating layer.

Keywords : Hybrid coating system, Ti-Si-N, Friction coefficient, Wear

1. 서 론

최근들어 산업생산성 향상을 위한 건식고속가공이 일반화되고 작업환경이 고온화됨에 따라 내산화성, 기계적 특성 및 내마모성이 더욱 우수한 다성분계 코팅막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재는 TiN계에 Al, Si, Cr, C등을 첨가한 다성분계 코팅막의 개발이 진행되고 있으며¹⁻³⁾, 그 중 Ti-Al-N과 Ti-Si-N 코팅막이 대표적인 예이

다. 한편 최근에 많이 연구가 되고 있는 Ti-Si-N 코팅막은 우수한 고온내산화성은 물론 나노복합체특성으로 인한 40GPa 이상의 초고경도를 갖는 것으로 알려져 있으며⁴⁻⁷⁾, 현재까지 Ti-Si-N코팅막의 합성은 플라즈마 화학증착법(PECVD)⁶⁻⁸⁾ 및 스퍼터링법⁹⁻¹¹⁾이 일반적으로 사용되고 있다.

경질코팅 공정중의 하나인 아크이온플레이팅(AIP)은 높은 전류밀도와 이온화율에 의한 빠른 증착속도를 가지며 다양한 기판위에 우수한 밀착

* Corresponding author. E-mail : kwhokim@pusan.ac.kr

성을 가지는 코팅막을 제조할수 있는 이점이 있다¹²⁻¹⁴⁾. 따라서 아크이온플레이팅법은 기공율이 적고 화학조성이 균일한 박막의 증착에 유리해 실제 경질코팅막의 산업현장 적용에 있어서 가장 적합한 공정으로 인식되어지고 있다.

본 실험에서는 아크이온플레이팅법과 스퍼터링법을 혼합한 하이브리드 코팅법을 이용하여, Ti-Si-N 코팅막을 합성하였으며 경도가 다른 상대재 (counterpart materials)를 사용하여 Si량의 변화에 따른 Ti-Si-N 코팅막의 마모거동을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 Ti-Si-N 코팅막의 증착

아크이온플레이팅법과 스퍼터링법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 WC-Co 모재에 Ti-Si-N 코팅막을 증착시켰다. 모재는 지름이 25mm, 두께 2.5mm, 평균 표면 거칠기가 약 0.3 μ m인 디스크형태이며, 시편표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 아세톤과 알콜을 사용하여 초음파 세정을 실시하였다. Ti source를 위한 arc cathode gun과 Si source의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되어있으며, 회전이 가능한 홀더로부터 각각 350mm와 250mm 거리로 떨어져 있다. 스퍼터링을 높이기 위하여 Ar (99.999%) 가스는 스퍼터링 타겟홀더 주위로 주입하였으며, 반응성 가스인 N₂(99.999%)는 시편홀더 부근으로 주입하였다. 고순도의 Ti(99.99%)와 Si(99.99%)를 사용하였으며, 증착전에 모재의 표면을 Ar 이온세정(-800V, 15min)으로 전처리하여 모재 표면에 존재하는 불순물을 제거하였으며, 모재의 온도는 챔버(chamber)안의 히터(heater)에 의해 300 $^{\circ}$ C로 유지되었다. 하이브리드 코팅법의 증착조건은 표 1에 나타내었다.

모재와 막의 두께는 stylus(α -step)로 측정하였고, 코팅막의 결정구조는 Cu K α 선(25kV, 10mA)을 이용한 X-선 회절장치(Rigaku, D/max-2400 diffractometer)로 실시하였고 코팅막의 Ti, Si, N의 각 성분의 정량적인 분석은 전자탐침미량 분석기(Shimadzu, EPMA1600)로 분석하였다. 코팅막의 경도는 30mN 하중 하에서 미세 Vikers 경도기(Asaki, MZT)를 사용하여 측정되었다.

Table 1. Typical deposition conditions for Ti-Si-N coatings by hybrid coating system

Base pressure	6.7 $\times 10^{-4}$ Pa
Working pressure	8.0 $\times 10^{-2}$ Pa
Working gas ratio	N ₂ : Ar=3 : 1
Arc source	Ti (99.99%)
Sputter source	Si (99.99%)
Arc current	60A
Sputter currents	0~2.0A
Substrate temperature	300 $^{\circ}$ C
Substrate bias voltage	-100V
Rotational velocity of substrate	25rpm

2.2 Sliding wear test

전형적인 ball-on-disc 장치를 사용하여 코팅막의 마찰(friction)과 마모(wear) 특성을 평가하였다. 마모 시험시 실험조건으로 온도는 약 25 $^{\circ}$ C, 습도는 상습(25-30%)에서 행하여 졌으며, 상대재(counterpart material)로는 평균강도가 700 H_{v0.2}인 steel ball과 2100H_k인 alumina ball(직경 6mm)을 1N의 수직하중 하에서 행하였다.

Si 량의 변화에 따른 코팅막의 마모거동을 보기 위하여 이동거리는 500m로 고정시키고 sliding speed를 0.1, 0.3, 0.5m/s로 변화를 주었다. 각 sliding 시험후 마모 트랙의 조직은 광학현미경(OLYMPUS, PMG3-613U W/Acc)과 주사전자현미경(hitach, Hitach S-4200)을 통하여 관측하였고, 마모트랙의 넓이와 깊이는 주사전자현미경과 stylus 장치를 사용하여 측정하였다. 마모시험 중에 발생된 wear debris의 조성분석은 에너지 분산 분광기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코팅막의 미세구조 및 경도

그림 1은 Si 함량 변화에 따른 Ti-Si-N 코팅막의 X선 회절패턴을 나타내었다. Si 함량이 5 at.% 일 때 우선 배향성을 가지는 PVD-TiN코팅막의 전형적인 회절피크가 관찰되었으며 Si함량이 7 at.% 일 때는 다배향성이 가장 크게 나타났다. Ti-Si-N 경질박막에서Si 첨가량에 따른 TiN의 다배향성은 다른 증착법에 의하여 연구되어진 논문들의 결과와 일치한다^{10,15,16)}. 그러나 Si함량이 10 at.% 이상일 경우 TiN 결정입자의 다배향성은 사라지고, 회절피크의 강도감소 및 퍼짐현상을 보였

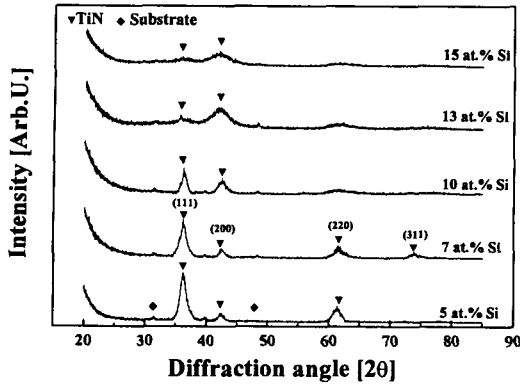


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ti-Si-N coating layers with various Si contents.

다. 일반적으로 이러한 회절 피크의 퍼짐 현상은 TiN 결정격자로 유도된 잔류응력과 입자크기의 감소가 원인이 된다. 그러나 Ti-Si-N 코팅막의 회절 피크 퍼짐 현상은 Si함량이 증가함에 따른 입자크기의 감소가 주된 원인으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 그리고 결정질 Si₃N₄ 및 TiSi₂는 XRD 패턴에서 관찰되지 않았다.

그림 2는 Si 함량에 따른 Ti-Si-N 코팅막의 미세 경도를 나타내었다. Si 함량이 7.7 at.% 일때 최대경도 값인 약 4500 kg/mm²을 보였고, 그 이상의 첨가량에 대해서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 초경도(superhardness) 값을 가지는 원인은 nanocomposite structure에 의해 설명되어진다⁶⁾.

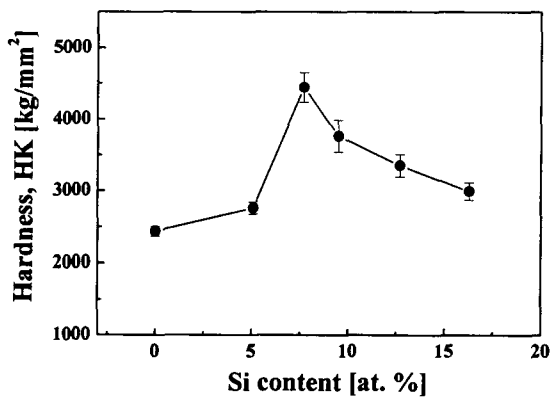


Fig. 2. Microhardness values of Ti-Si-N coating layers as a function of Si content.

3. 2 코팅막의 마찰계수

그림 3은 상대재로 사용된 steel ball(그림 3a)과 alumina ball(그림 3b)의 sliding speed에 대

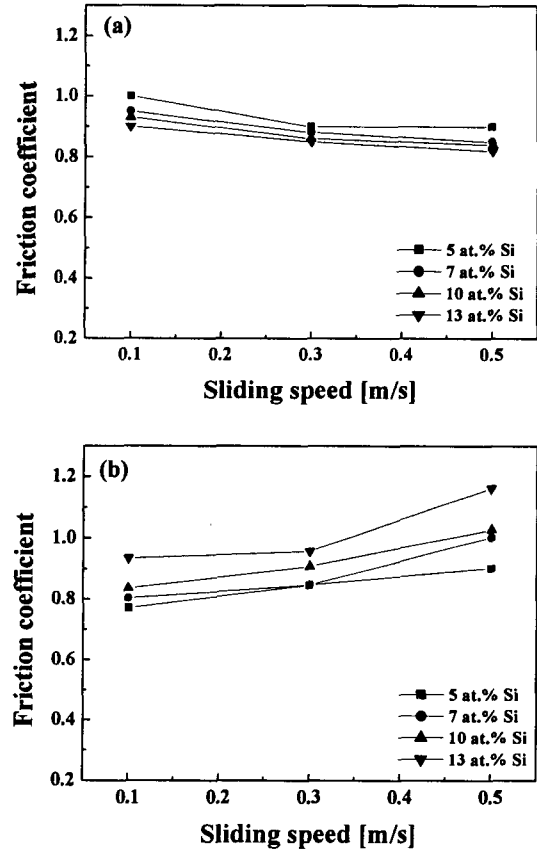


Fig. 3. Average friction coefficient of Ti-Si-N coating layers as a function of sliding speed against (a) steel and (b) alumina counter-part materials.

한 Ti-Si-N 코팅막의 평균마찰계수 (average friction coefficient)의 변화를 나타내고 있다. Steel ball의 경우는 Si 함량에 관계없이 sliding speed가 증가함에 따라 Ti-Si-N 코팅막의 평균 마찰계수가 미세하게 감소하였다. 이러한 원인은 상대재인 steel ball의 경도가 코팅막의 경도보다 낮기 때문에 steel ball이 코팅막에 들어붙는 현상 때문이라고 생각되어진다. 이러한 마모거동을 응착마모현상이라고 알려져 있다¹⁷⁾. 또한 각각의 sliding speed에 대해서는 Si 함량이 증가함에 따라 마찰계수는 감소하였다. 이러한 결과는 Si₃N₄와 H₂O가 반응하여 SiO₂ 또는 Si(OH)₂와 같은 tribo-layer가 형성되어 마찰시 윤활작용으로 인해 마찰계수를 감소시키기 때문으로 생각되며 이러한 반응을 tribochemical 반응이라고 보고되어 있다^{17, 18)}. Steel ball과는 달리 alumina ball의 경우는 sliding speed가 증가함에 따라 평균마찰계수가 미세하게 증가하였고, 또한 각각의 sliding

speed에 대해서 Si 함량이 증가함에 따라 평균마찰계수가 미소하게 증가하였다. 이러한 결과로 Ti-Si-N 코팅막과 alumina ball이 각각 높은 경도값을 가짐으로 인하여 steel ball의 경우와는 달리 연삭마모 (abrasive wear) 거동이 더욱 크게 작용하였음을 알 수 있다.

3.3 코팅막의 마모거동

3.3.1. Steel ball에 대한 마모거동

그림 4는 상대재로써 steel ball을 사용시 코팅막의 Si 함량 변화와 sliding speed 변화에 따른 마모트랙의 넓이와 깊이의 변화에 대하여 나타내었다. Si 함량에 관계없이 각 코팅막의 트랙의 넓이는 sliding speed가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 sliding speed가 증가함에 따라 총 마모가동 시간의 감소에 의한 것으로 여겨진다. 넓이의 변화와는 달리 깊이의 변화는 아주 미세하게 증가되었다. 이러한 원인은 상대재인 steel ball의 경도가 코팅막의 경도보다 낮기 때문에 steel ball이 코팅막을 파고 들어가지 못하고 들어붙는 현상 때문이라고 생각되어진다.

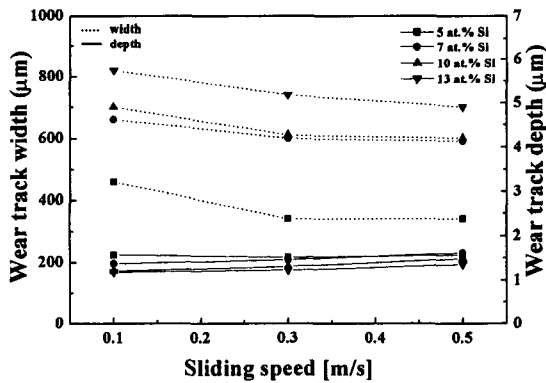


Fig. 4. Wear track depth and width after dry sliding wear test for Ti-Si-N coating layer against the steel ball.

그림 5는 steel ball에 대하여 0.1m/s 속도로 sliding wear test 실시 후 Si 함량이 5 at.%와 13 at.%인 코팅막의 마모트랙의 표면 형상과 wear debris의 성분분석 결과이다. Si 함량이 5 at.%인 코팅막의 마모트랙의 형상은 표면이 거칠고 debris가 용착되어 있으나 Si 함량이 13 at.% 코팅막의 마모트랙은 표면이 매끄럽고 debris의 용착이 상대적으로 작았다. 이러한 원인은 Si 함량이 증가됨에 비정질 Si₃N₄와 H₂O가 반응하여 SiO₂와 Si

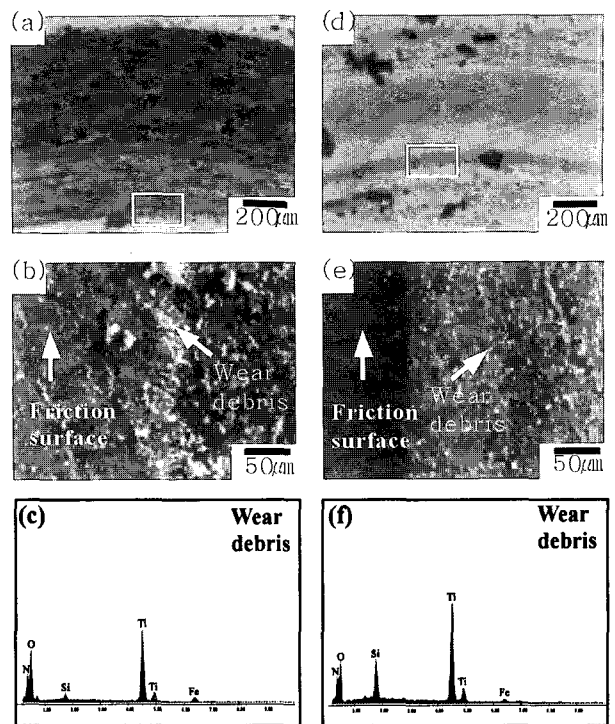


Fig. 5. Morphology, SEM micrograph and EDS analysis for wear track after dry sliding wear experiment for Ti-Si-N coating layer against steel ball at 0.1m/s sliding speed: (a) Surface morphology, (b) SEM micrograph, (c) EDS analysis at Si content of 5at.%; and (d) Surface morphology, (e) SEM micrograph, (f) EDS analysis at Si content of 13at. %.

(OH)₂와 같은 자기윤활막 (self-lubricating layer) 생성을 증가시켜 마찰을 감소시키기 때문이다. Wear debris의 EDS분석결과(그림 5c and 5f) debris의 성분은 Ti, Si, Fe와 O임을 알 수 있다. 이러한 결과는 Si 함량에 관계없이 sliding wear test 중에 steel ball의 성분인 Fe가 물질이동을 하여 debris와 마모트랙이 산화됨을 나타낸다^{17,18)}.

3.3.2. 알루미나볼에 대한 마모거동

그림 6는 상대재로써 alumina ball을 사용시 코팅막의 Si 함량 변화와 sliding speed 변화에 따른 마모트랙의 넓이와 깊이의 변화에 대하여 나타내었다. Steel ball의 경우와는 달리 sliding speed가 증가함에 따라 각각의 코팅막에 대한 마모트랙의 넓이는 증가하고 깊이는 감소함을 보였다. 그러나 Si 함량이 적은(5 at.%, 7 at.%) 코팅막의 경우는 sliding speed에 따른 마모트랙의 넓이 변화가 크고, Si 함량이 많은(10 at.%, 13 at.%) 코팅막

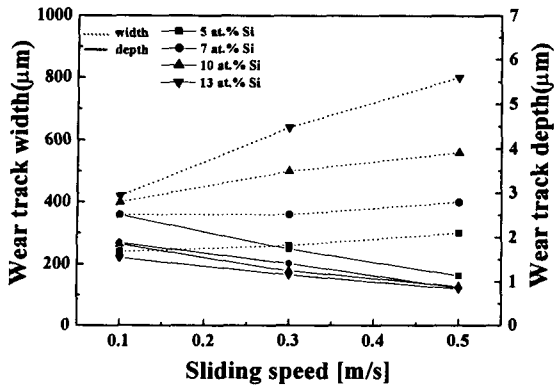


Fig. 6. Wear track depth and width after dry sliding wear test for Ti-Si-N coating layer against the alumina ball.

은 마모트랙의 변화가 상대적으로 작았다. 이러한 결과는 steel ball에서와 같이 마모시 SiO₂와 Si(OH)₂와 같은 자기윤활막(self-lubricating layer)의 형성이 Si함량이 증가함에 따라 더욱 활성화되었기 때문이다.

그림 7은 alumina ball에 대하여 0.1m/s 속도로sliding wear test실시 후 Si 함량이 5 at.%와 13 at.%인 코팅막의 마모트랙의 표면형상과 wear debris의 성분분석을 결과이다. 5 at.% 코팅막의 debris의 양이 13 at.% 코팅막의 양보다 많으며, 각 코팅막의 debris가 마모트랙에 용착되지 않고 마모트랙의 경계부분에 쌓여 있는 것을 볼 수 있다.(그림 7b and 7e) 또한 debris를 아세톤으로 세척시 마모트랙에서 쉽게 제거되므로, debris가 코팅막과 화학적으로 용착되어 있는 것이 아니라 물리적으로 붙어있음을 알 수 있다. 위의 결과로써 alumina ball에 대한 코팅막의 마모거동은 연삭마모(abrasive wear)가 지배적인 것을 알 수 있다. 각 코팅막의 wear debris를 EDS로 분석한 결과(그림 7c and 7f) debris의 성분은 Ti, Si, Al 과 O임을 알 수 있었으며 Si 함량이 증가함에 따라 Al과 O의 상대량이 작아짐을 볼 수 있다. 이러한 이유는 Si 함량의 증가에 따른 자기윤활막의 생성량이 증가하게 되어 마찰력이 감소하여 마모량이 상대적으로 작아졌기 때문이다.

4. 결 론

아카이온프레이팅법과 스퍼터링법을 결합한 하이브리드 코팅시스템을 이용하여 Ti는 아카이온플

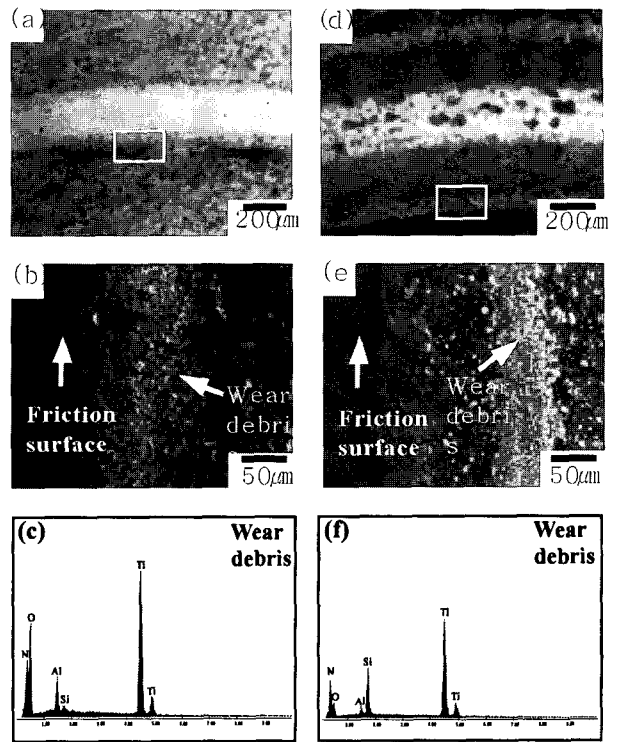


Fig. 7. Morphology, SEM micrograph and EDS analysis for wear track after dry sliding wear experiment for Ti-Si-N coating layer against alumina ball at 0.1m/s sliding speed: (a) Surface morphology, (b) SEM micrograph, (c) EDS analysis at Si content of 5at.%; and (d) Surface morphology, (e) SEM micrograph, (f) EDS analysis at Si content of 13at.%.

레이팅법으로 Si는 스퍼터링법으로 WC-Co 모재에 Ti-Si-N 코팅막을 증착시켰다. 코팅막의 Si 함량이 7.7 at.%일 때 최대경도 값인 4500kg/mm²을 가졌다. Steel ball에 대한 건식 sliding wear test시 Si 함량에 관계없이 sliding speed가 증가함에 따라 코팅막의 평균 마모계수가 미세하게 감소한다. 이러한 현상은 코팅막과 steel ball의 마모거동이 응착마모(adhesive wear)임을 보여준다. Sliding speed가 일정한 경우 Si 함량이 증가할수록 코팅막의 평균마모계수가 감소하였다. 이러한 현상은 Si₃N₄와 H₂O가 반응하여 SiO₂와 Si(OH)₂와 같은 자기윤활막(self-lubricating layer)을 형성하여 마찰계수를 감소시켰기 때문이다. 이와는 달리 상대재로써 alumina ball의 경우는 Si의 함량에 관계없이 sliding speed가 증가함에 따라 코팅막의 평균마모계수가 증가하였다. 이러한 현상으로 alumina ball과 코팅막의 마모거동은 연

삭마모 (abrasive wear)가 지배적인 것을 알 수 있다. 본 실험으로부터 Ti-Si-N의 tribological behavior는 코팅막의 경도에 의한 영향보다는 Si 함량, sliding speed와 상대재의 종류에 따라 결정되어지는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받아 국가지정연구실사업(NRL) 통해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. M. S. Wong, Y. C. Lee, Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 194-199.
2. D. B. Lee, M. H. Kim, Y. C. Lee, S. C. Kwon, Surf. Coat. Technol., 141 (2001) 232-239.
3. J. D. Bressan, R. Hesse, E. M. Silva Jr, Wear, 250 (2001) 561-568.
4. X. Sun, J. S. Reid, E. Kolawa, M.-A. Nicolet, J. Appl. Phys., 81 (2) (1997) 656.
5. L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas, J.A. Odriozola, Surf. Coat. Technol., 133-134 (2000) 234.
6. S. Veprek, Surf. Coat. Technol., 97 (1997) 15.
7. S. Veprek, S. Reiprich, L. Shizhi, Appl. Phys. Lett., 66 (20) (1995) 2640.
8. Kwang Ho Kim, Bum Hee Park, Chem. Vap. Deposition, 5 (1999) 275.
9. M. Diserens, J. Patscheider, F. Lvy, Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 158.
10. M. Diserens, J. Patscheider, F. Lvy, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 241.
11. L. Le Brizoual, A. Granier, F. Clenet, P. Briaud, G. Lemperiere, G. Turban, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999) 922.
12. M. Sakaki, T. Sakakibara, IEEE Trans. Plasma Sci., 22 (1994) 1049.
13. H. Musil, J. Vyskocil, S. Kadlec, in: M.H. Francombe, J.L. Vossen (Eds.) : Mechanical and Dielectric Properties, Academic Press, London, (1993) 79.
14. P. C. Johnson, in: M. H. Francombe, J. L. Vossen (Eds.) : contemporary, Preparative Techniques, Academic Press, London, (1989) 129.
15. Soo Hyun Kim, Ji Woong Jang, Sung Soo Kang, Kwang Ho Kim, Journal of Materials Processing Technology, 130-131 (2002) 283-288.
16. L. Shizhi, S. Yulong, P. Hongrui, Plasma Chem. Plasma Process, 12 (3) (1992) 287.
17. S. Wilson, A. T. Alpas, Wear, 245 (1996) 223.
18. J. Takadoun, H. Houmid-Bennani, D. Mairey, J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 553.
19. K. N. Andersen, E. J. Bienk, K. O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhoj, J. Bottiger, Surf. Coat. Technol., 123 (2000) 219.