



SEM Tribosystem에 의한 CVD TiN막의 미시적 마모 특성 평가

문 봉 호*

여수대학교 공과대학 자동차공학과

Evaluation of Microscopic Wear Characteristics for CVD TiN Coatings with SEM Tribosystem

Bongho Moon*

Yosu National University, Department of Automotive Engineering, Yeosusi 550-749, Korea

(Received 13 April 2004 ; accepted 4 May 2004)

Abstract

This study surveys the microscopic wear of CVD TiN coatings in repeated sliding, using the SEM Tribosystem as in-situ system. According to the research, the depth of wear groove and the specific wear amount are changed by the transition of the microscopic wear mode. This investigation leads to the fact that the change of wear characteristics produces the transition of the wear mode. In this survey, four modes are observed for CVD TiN coatings with the thickness of 1.6 μm : ploughing, powder formation, flake formation and coating delimitation. The microscopic wear properties is quantitatively evaluated in terms with the microscopic wear mode and the specific wear amount. These relationships prove that the observation of wear modes with a SEM Tribosystem is useful to evaluate wear properties.

Keywords : Microscopic wear, Wear mode, Specific wear amount, SEM tribosystem, CVD TiN coating

1. 서 론

세라믹 재료의 취성을 보장하고, 세라믹이 가지고 있는 고경도, 내식성, 내열성, 내마모성에 우수한 특징을 가진 세라믹 피막은 공구재로서 기대되어지고 있다.

특히 절삭 바이트나 금형 등에 있어서 TiC, TiN, Al₂O₃ 등이 실용화되어 있고, 그들 중에서도 TiN은 기계적 충격, 열 충격에 강하고, 내산화성에 우수하고, 철과의 반응성이 낮기 때문에 공구재로서 널리 사용되어져 왔다¹⁾. 또 세라믹 피막법으로 CVD, PVD 등이 있지만 대다수가 모재의 밀착강도가 높고, 균일한 피막, 양산성이 우수하다는 장점을 가진 CVD법으로 만들어지고 있다²⁻⁴⁾. 따라서 μm 단위의 CVD TiN 피막의 사용 조건을 알고 CVD TiN 피막의 내마모성을 더욱 향상시키기 위해서는

미시적 마모특성을 명확히 할 필요가 있다. 피막에 대한 마모특성에 관한 시험으로 미소경도시험, 금긋기 시험(scratching test)과 마찰마모시험이 있다⁵⁾. 미소경도시험 및 금긋기 시험^{6,7)}은 어느 임계하중에서 박리가 발생하는가와 박리의 마모형태분류에 관한 결과만을 나타내어 마모가 어떻게 발생해서 천이하는가 또는 박리가 어떻게 발생해서 진전하는가는 알 수 없기 때문에 이를 알기 위해서는 금긋기 시험에서도 마찰면을 직접 관찰할 수 있는 시스템이 요구되어진다. 마찰마모시험^{8,9)}은 pin-on-disk형 시험기에 의한 마모체적 및 마모계수의 측정 후, SEM(Scanning Electron Microscope)등에 의한 마모흔의 관찰 등이 행하여져 왔다. 마모에는 초기마모와 정상마모가 있고 또 경우에 따라서는 마모거리에 따라 현저하게 마모율이 변화하는 것 같은 마모의 천이가 발생한다. 특히 피막재에 있어서는 마모흔의 깊이에 의해 막내의 조직과 기계적 성질이 변화하기 때문에 마모에 따라 마모형태나 마모율이

*Corresponding author. E-mail : mbh@yosu.ac.kr

변화되는 것이 생각되어진다. 그러나 이와 같은 마모과정의 변화는 마찰마모시험기에서는 짧은 미끄럼 거리당 멈추고 마모흔을 관찰할 필요가 있고 신속하게 피막재의 마모특성을 평가하는 것은 불가능하다. 이 때문에 마찰하는 중에 마찰면을 직접 관찰 가능한 시험기가 필요하다. 이런 관점에서 Kato¹⁰⁻¹²⁾ 등은 SEM Tribosystem을 개발하였다. SEM Tribosystem은 SEM내에 마모실험장치를 설치하여 물체가 미끄럼 접촉 시 발생하는 미시적 마모의 전 과정을 직접 관찰할 수 있는 장치로 Kato 등은 이를 활용하여 금속, 세라믹 등에서 발생하는 미시적 마모형태(Microscopic wear mode)를 정의하고 그에 대한 미시적 마모기구를 해석하였고, 또한 마모과정의 천이가 마모형태의 천이에 의한 것임을 밝혔다.

본 연구는 CVD TiN막의 미시적 마모를 평가하기 위하여 SEM Tribosystem를 이용하였다. SEM Tribosystem내의 반복 마찰과정을 미시적으로 관찰하여 마모입자, 마모흔, 마모형태의 분류 및 그 천이과정을 명확히 하고, 피막의 마모흔 깊이 및 마모체적에 의해 환산된 비마모량을 측정하여 이것들의 측정량에 미치는 마찰반복수, 하중, 피막두께의 영향을 명확히 하였다. 특히 그 결과에서 비마모량의 변화와 마모형태의 천이 관계를 연결하여, 비마모량의 변화는 마모형태의 천이에 의한 것으로 이를 정량화 하여 CVD TiN막의 미시적 마모특성을 새롭게 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 연구에서 사용된 시편은 피막 두께가 다른 3 종류의 디스크와 핀이다. 핀 시편의 재료는 다이아몬드로 반경은 30 μm이며 표면거칠기가 0.1 μm Ra 이하이다. 디스크 시편은 0.14 μm Ra로 연마되어진 WC-Co합금의 모재에 열CVD방법에 의해 TiN을 1.6 μm, 7.5 μm 및 12 μm의 3종류 두께로 코팅한 것이다. 표 1에 디스크의 피막방법을 나타낸다. 그림 1에 TiN피막의 초기표면 및 절단면을 나타낸다. 그림에서 피막두께가 두꺼워짐에 따라 TiN입경의 크기가 증가함을 알 수 있다. 측정결과 피막이 1.6 μm, 7.5 μm, 12 μm순으로 두꺼워짐에 따라 피막내의 TiN 입경 크기가 0.6 μm, 3.2 μm, 3.5 μm로 커졌다. 이에 따라 표면거칠기에서 중심선 평균거칠기(Ra)는 0.08 μm Ra, 0.31 μm Ra, 0.42 μm Ra로 커졌고, 최대 높이(Rmax)는 0.8 μm Rmax, 2.6 μm Rmax, 3.2 μm Rmax로 커졌다.

Table 1. Coating conditions of disk specimen

Coating	Material: TiN
	Thickness: 1.6, 7.5, 12 μm
Substrate	Material: WC-Co alloy
	Surface machining: Grinding
	Roughness(Ra): 0.14 μm
CVD	Process: High temperature CVD
	Input gas: TiCl ₄ , N ₂ , H ₂
	CVD reactor: Hot-wall reactor
	Temperature: 1000°C
	Pressure: 10 ⁻³ Pa

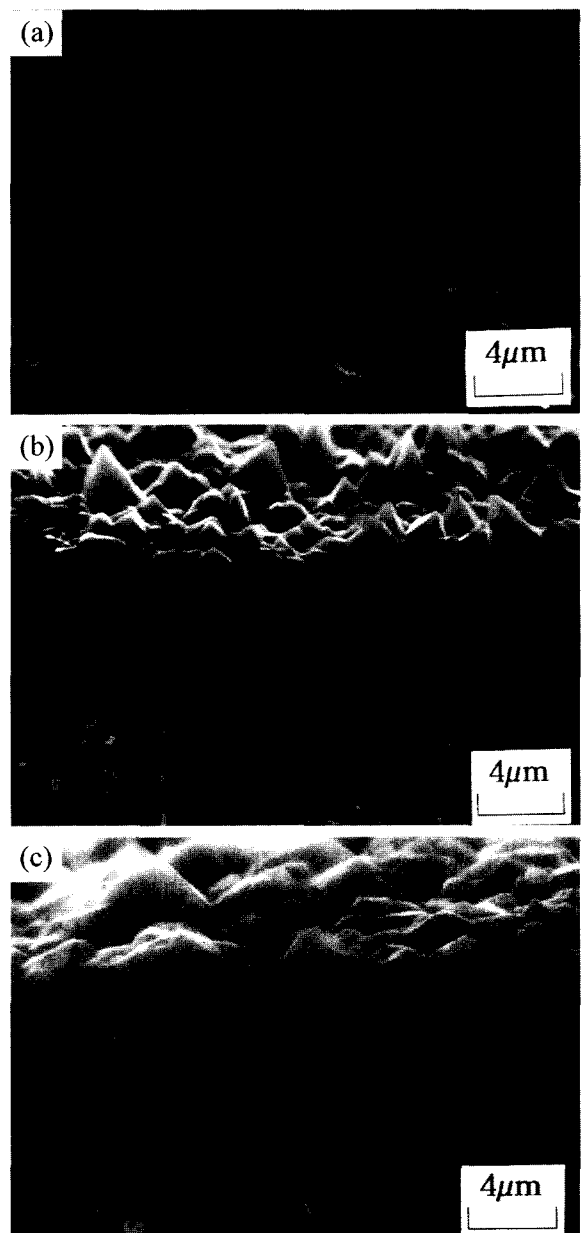


Fig. 1. SEM micrographs of disk specimen (a) coating thickness of 1.6 μm (b) coating thickness of 7.5 μm (c) coating thickness of 12 μm.

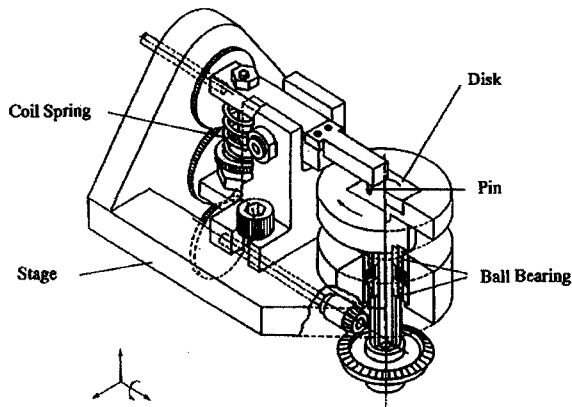


Fig. 2. Schematic diagram of wear apparatus in a SEM Tribosystem.

2.2 SEM Tribosystem을 사용한 마모시험

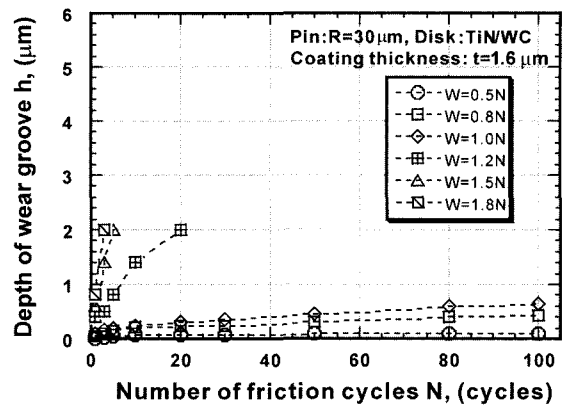
그림 2에 SEM Tribosystem의 SEM내의 시료실에 설치된 pin-on-disk형 마모시험장치를 나타내고 있다. 외부의 구동모터에 의해 구동되어지는 디스크는 핀과 미끄럼마찰이 행해지며 미끄럼 속도는 200 $\mu\text{m/s}$ 로 속도 제어기에 의해 제어되어진다. 또한 수직하중은 핀이 장착된 레버의 반대쪽에 하중 부가용 압축 코일 스프링을 조절하여 0.5 N에서 2.0 N까지 변화시켰다.

핀과 디스크 시편은 아세톤으로 초음파 세정을 한 후에 마모시험장치에 설치하고 소정의 하중을 주었다. SEM내에서의 실험조건으로 10^{-3} Pa 이하의 진공에서 무 윤활 실험으로 100회 반복해서 마찰을 시켰다. 마찰 전 과정을 VTR로 녹화하면서 마모입자 및 마모흔을 직접 관찰하였다. 실험 후에 얻어진 마모흔의 단면곡선에서 마모흔의 깊이 및 단면적을 구하고, 이 단면적에 마모흔의 원주 길이를 곱하여 마모체적을 구하였다. 비마모량(W_s : m^3/Nm)은 마모체적을 하중과 미끄럼거리로 나누어 구하였다.

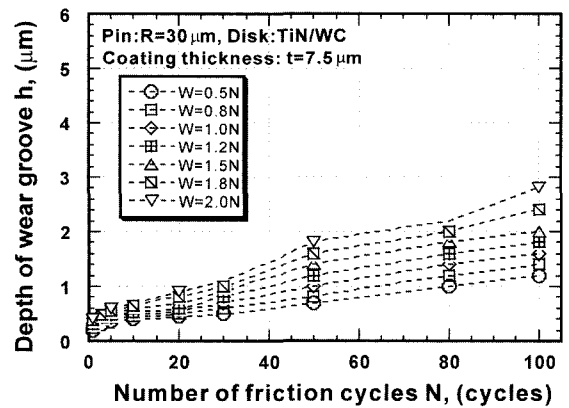
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 마모흔 깊이에 영향을 미치는 마찰회전수, 하중, 피막 두께

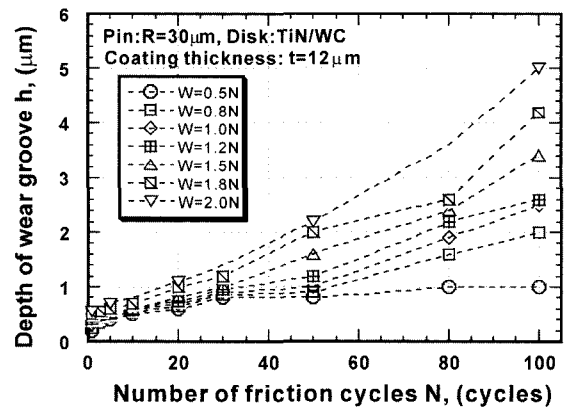
그림 3에 피막의 두께 1.6 μm , 7.5 μm 및 12 μm 에 있어서 하중변화에 따른 마찰회전수와 마모흔의 깊이의 관계를 나타내고 있다. 그림 3(a)의 피막두께 1.6 μm 에서 하중이 1.0 N 이하에서는 마찰회전수 5회까지는 초기마모로서 마모흔 깊이가 마찰회전수와 더불어 급격히 증가하고, 그 후 서서히 증가하고 있다. 또 그 기울기는 회전수와 함께 서서히 감소하고 있다. 하중이 1.2 N 이상에서는 처음 수회의 회전수에 있어서 마모흔 깊이가 급격히 증



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Variations of depth of wear groove with number of friction cycles at various coating thickness (a) $t=1.6 \mu\text{m}$ (b) $t=7.5 \mu\text{m}$ (c) $t=12 \mu\text{m}$.

가하여, 1.2 N에서는 20회, 1.5 N은 5회, 1.8 N은 3회에서 마모흔 깊이가 피막의 두께 이상이 되어 모재에 다다랐다. 또, 피막 두께가 7.5 μm 의 경우 그림 3(b)에서 마찰회전수 5회까지에서 마모흔 깊이는 1.6 μm 와 같은 경향으로 초기마모가 발생할 때 마찰회전수와 더불어 급격히 증가하다가 그 후 마찰회전수 증가에 따라 서서히 증가하고 있다. 단 이때의 기울기는 1.6 μm 의 경우와는 다르게 하중에

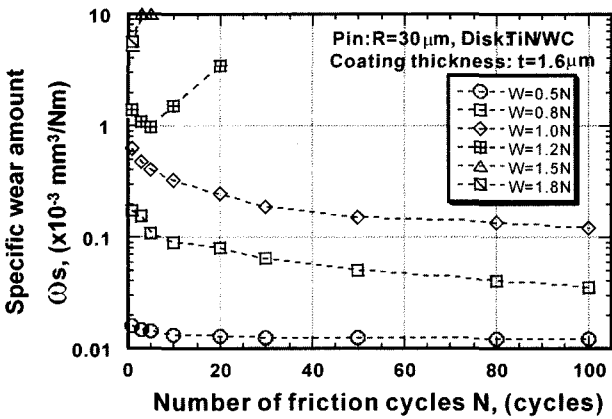
대하여 거의 일정하다. 12 μm 의 경우는 그림 3(c)와 같이 정성적으로는 7.5 μm 의 경우와 같은 경향이지만 마찰회전수 100회에 있어서 마모흔 깊이의 값이 7.5 μm 에 비하여 약 1.2-1.8배 정도 크다.

3.2 비마모량에 영향을 미치는 마찰회전수, 하중, 피막 두께

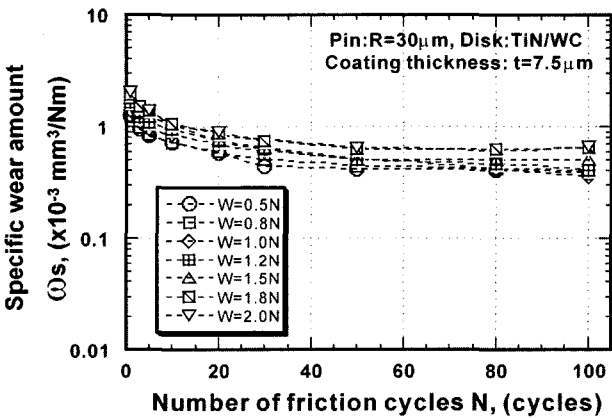
그림 4에 피막 두께 1.6 μm , 7.5 μm , 12 μm 에 있

어서 하중변화에 따른 마찰회전수와 비마모량의 관계를 나타낸다. 피막 두께가 1.6 μm 의 경우, 그림 4(a)에서 하중이 1.0 N 이하에 있어서는 마찰회전수 1회의 비마모량이 가장 크고 그 후 회전수와 더불어 감소하고 있다. 특히 0.5 N에서는 마찰회전수 100회에서 비마모량이 $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 정도의 대단히 작고, 실용상 유효한 값을 나타내고 있다. 하중 1.2 N 이상에서 비마모량은 초기부터 $1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 이상의 큰 값으로 마찰회전수와 더불어 증가한다. 피막두께 7.5 μm 및 12 μm 의 경우, 비마모량이 마찰회전수와 더불어 감소하지만 그때의 감소 비율은 1.6 μm 에 비하여 서서히 감소하고 있다. 하중 변화에 따른 비마모량의 차이가 거의 나타나지 않고 있으며, 7.5 μm 에 비해 12 μm 의 비마모량이 조금 큰 값을 나타내고 있는 것이 특징이다. 이 결과를 정리하면 피막 두께 1.6 μm 의 얇은 경우는 어느 임계하중이상(여기에서는 1.2 N 이상)에서는 비마모량이 마찰회전수와 증가와 더불어 증가하며, 마모흔이 피막의 모재까지 도달한다. 한편 피막 두께 1.6 μm 의 어느 임계하중이하(여기에서는 1.0 N 이하) 경우 및 7.5 μm , 12 μm 에서 비마모량은 마찰회전수의 증가에 따라 감소한다.

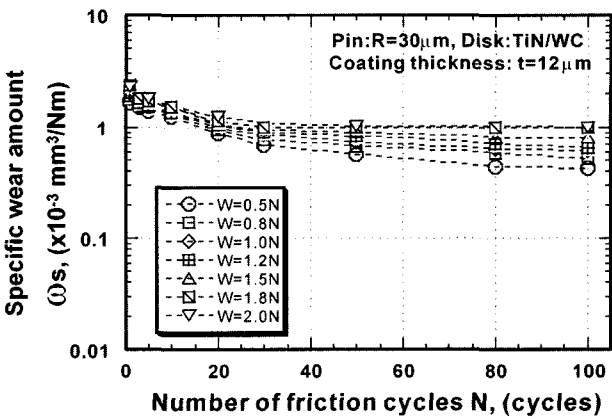
피막 두께 1.6 μm 의 얇은 경우, 비마모량이 마찰회전수 증가와 함께 증가하는 하중(1.2 N 이상)에서는 피막이 박리되었다. 피막의 박리가 발생하는 영역에서는 처음에 마모흔 측부에서 칩핑에 의한 탈락이 시작되어 마찰회전수의 증가와 더불어 균열이 전파되어 피막이 박리되고 있다. 이 결과에서 피막의 박리가 발생하는 피막의 두께 및 하중의 조건에서는 균열이 전파되기 때문에 박리가 균열의 전파와 더불어 대규모의 박리가 발생되기 때문에 비마모량은 마찰회전수 증가에 따라 증가된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Variations of specific wear amount with number of friction cycles at various coating thickness (a) $t=1.6 \mu\text{m}$ (b) $t=7.5 \mu\text{m}$ (c) $t=12 \mu\text{m}$.

3.3 마모형태의 분류

피막두께가 1.6 μm 에 있어서 하중과 마찰 회전수에 의해 Ploughing, Powder formation, Coating delamination, Flake formation의 4종류 마모형태가 관찰되어졌으며, 피막두께가 7.5 μm 와 12 μm 에 있어서는 저 하중에서도 Ploughing이 관찰되어지지 않았으며 Powder formation, Flake formation의 2종류 마모형태가 관찰되어졌다. 이하에 각각의 마모형태에 대해서 설명한다. 그림 5는 피막두께 1.6 μm 에서의 마모형태를 그림 6은 피막두께 7.5 μm 및 12 μm 에서의 마모형태를 나타낸다.

3.3.1 Ploughing

Ploughing은 핀 및 마모흔의 주위에서 마모입자

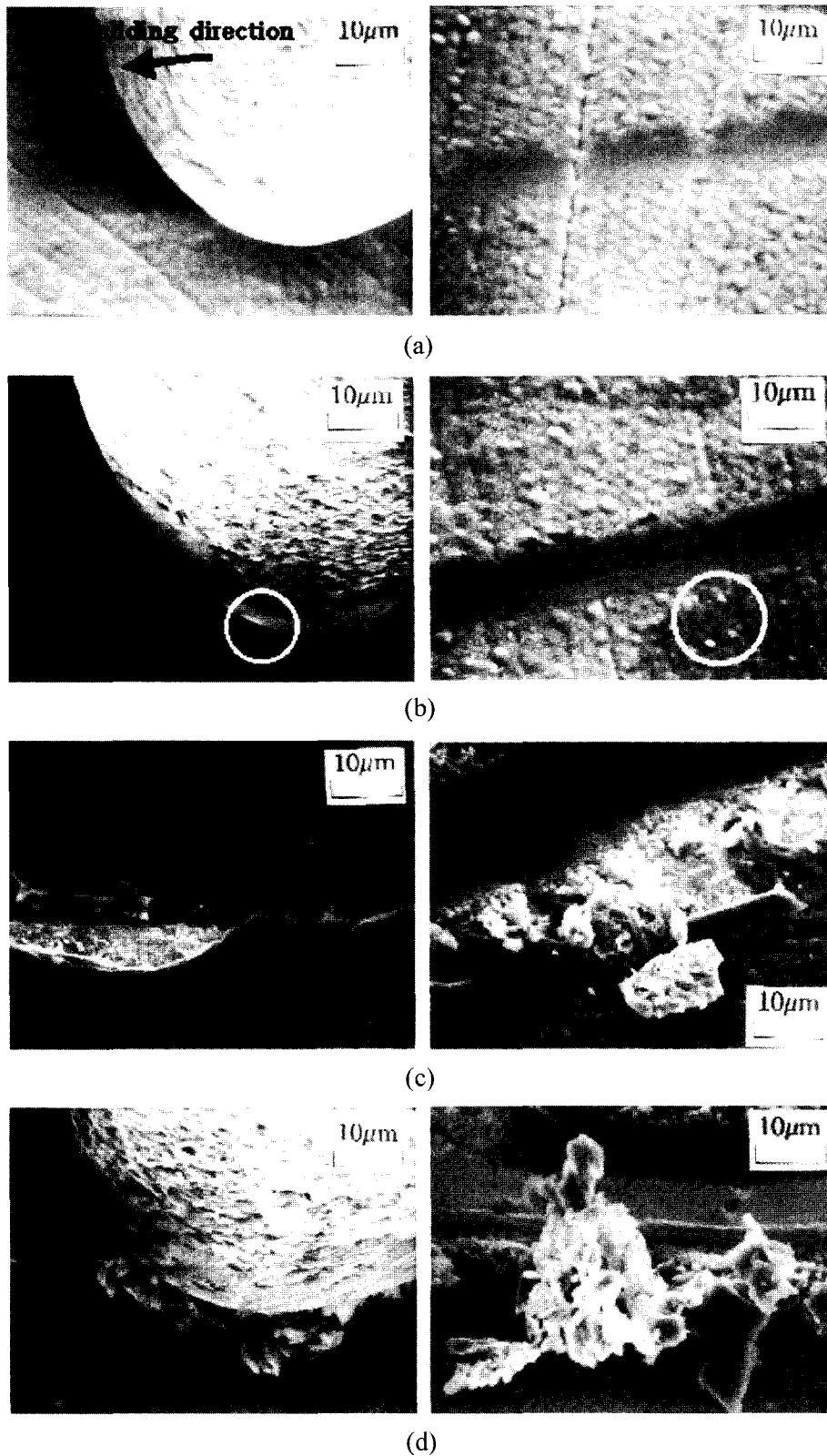


Fig. 5. SEM micrographs of wear mode with 1.6 µm coating thickness (a) Ploughing (b) Powder formation (c) Coating delamination (d) Flake formation.

를 볼 수 없는 형태로 마찰이 반복되어짐에 따라 마모흔 전체에 핀의 미끄럼 흔적만이 남는 마모형태이다. 그림 5(a)에서 핀과 마모흔을 상세히 관찰

해도 마모입자가 없으며, 표면 돌기가 평탄해지고 피막의 표면에 마모흔적만이 남아있다.

Ploughing은 핀과 피막의 접촉에서 피막표면의 돌

기가 소성변형의 결과로 평탄해지며 표면에 핀의 미끄럼 흔적만 있다.

3.3.2 Powder formation

Powder formation은 표면돌기가 마모 및 변형되어 없어지면서 마이크로미터 크기의 파우더 상태의 마모입자가 발생하기 시작하는 마모형태이다.

피막이 $1.6\ \mu\text{m}$ 의 얇은 경우에 있어서는 그림 5(b)에서와 같이 파우더상의 마모입자가 Ploughing후에 마찰이 반복됨에 따라 발생하여 평탄해진 마모흔 주변 및 핀에 나타나고, 그림 6(a)의 피막두께 $7.5\ \mu\text{m}$ 및 $12\ \mu\text{m}$ 인 경우는 저 하중에서 마모입자가 발생하는 마모형태로 마모형태는 초기 표면의 미소 돌기가 마모되어진다고 할 수 있다. 마모입자의 제거 과정은 Hokkirikawa 등¹¹⁻¹³⁾에 의해 SiC에서 관찰되어진 Powder formation과 같은 모양으로 표면의 미소 돌기가 핀에 의해 눌러져서 돌기 아래 부분에서 균열이 전파되며 핀이 돌기를 넘으면 핀의 후방에서 인장력에 의해 돌기가 올라오며 다음의 미끄럼과정에서 올라온 돌기가 제거되어 핀의 앞부분으로 나온다.

3.3.3 Coating delamination

Coating delamination은 마모흔 주변에서 발생한

균열을 기점으로 피막의 일부가 판(Plate) 상태의 마모 입자로 떨어지면서 발생하는 마모형태이다. Coating delamination은 피막 두께 $1.6\ \mu\text{m}$ 에서만 볼 수 있었다. 그림 5(c)의 마모흔을 보면 마모흔의 옆쪽에서 방사선 및 측부, 마모흔을 가로지르는 곳등 3곳에서 크랙이 발생하며 이것을 기점으로 피막의 박리가 발생하고 있다. 그림 7에 Coating delamination에서 균열의 발생하는 과정을 나타낸다. 마찰이 진행됨에 따라 그림 7(a)에서와 같이 마모흔의 옆쪽에서 바깥쪽 앞방향으로 경사지게 래디얼 크랙(radial crack)이 발생하며, 그림 7(b)와 같이 더욱 마찰이 진행되면 마모흔과 평행하게 마모흔 측면에 헤르츠 크랙(hertzian crack)이 발생되고, 마찰이 더욱 진행된 그림 7(c)에서는 크랙이 발생한 곳을 기점으로 피막이 박리되고 있다.

3.3.4 Flake formation

마모흔 내에서 피막이 얇은 막(flake)으로 연속적으로 제거되는 마모형태이다. 피막 두께 $1.6\ \mu\text{m}$ 에서는 마찰이 진행됨에 따라 피막이 대단히 얇은 상태까지 Powder formation으로 마모된 후에 최후에 대단히 얇은 피막이 그림 5(d)와 같이 연속적인 얇은 막의 마모가 발생한다. 특히 피막의 두께 $7.5\ \mu\text{m}$ 와 $12\ \mu\text{m}$ 에서는 연속해서 볼 수 있으며, 마모흔 내

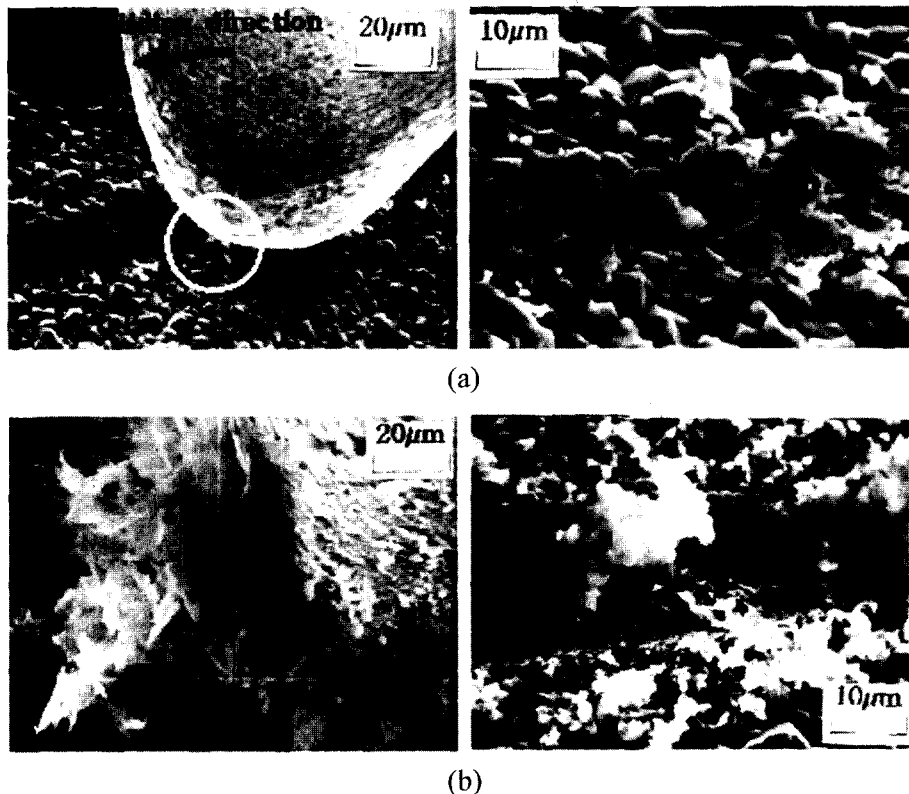


Fig. 6. SEM micrographs of wear mode with $7.5\ \mu\text{m}$ and $12\ \mu\text{m}$ coating thickness (a) Powder formation (b) Flake formation.

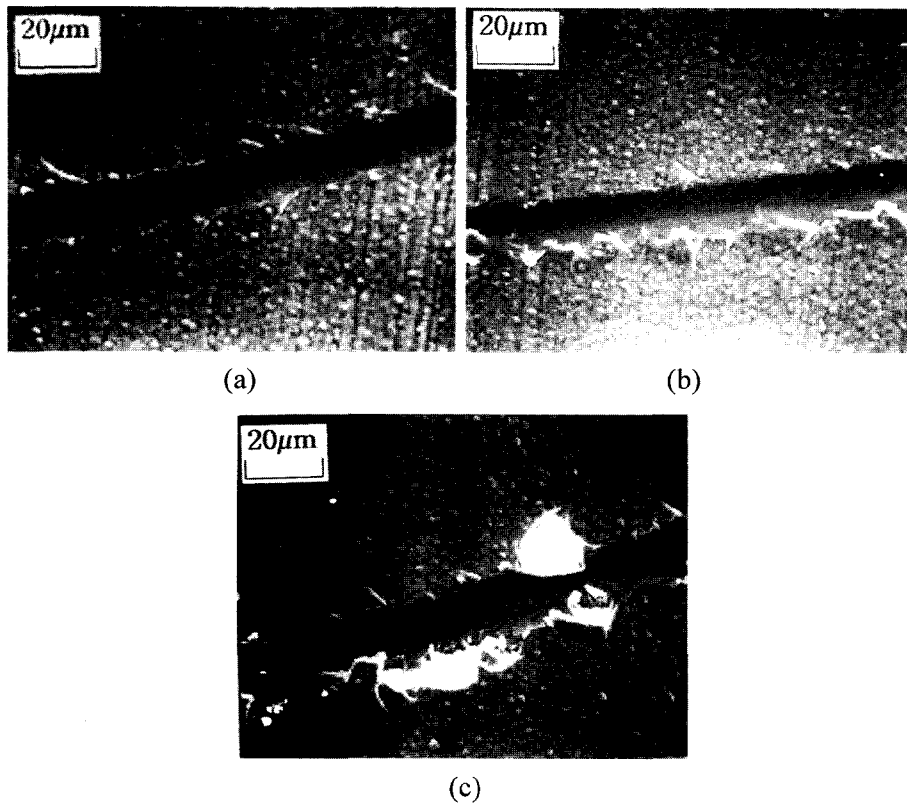


Fig. 7 Process of crack generation during Coating delamination with 1.0 N load (a) N=30 cycles (b) N=50 cycles (c) N=80 cycles.

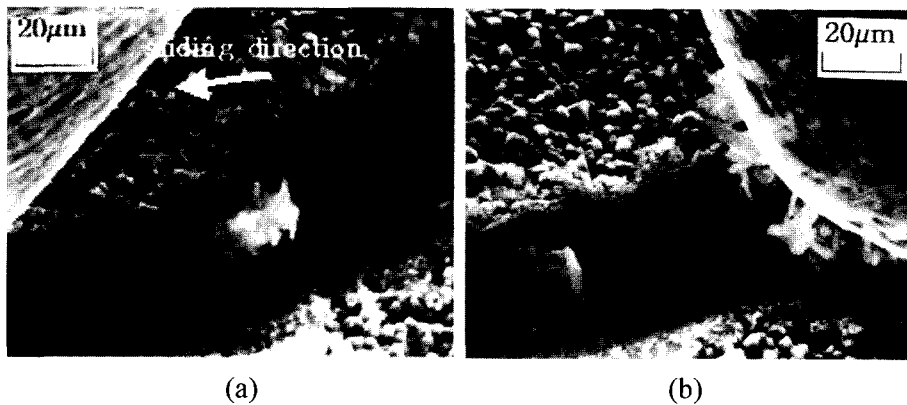


Fig. 8. Process of flake debris generation (a) Wear debris behind pin (b) Wear debris before pin.

에 발생한 균열이 핀에 의해서 피막의 얇은 막으로 연속적으로 제거되는 마모형태로 그 과정을 그림 8에 나타낸다. 그림 8(a)와 같이 마모흔내의 균열에 의해 얇은 막이 핀의 후방에서 핀의 후방 인장력에 의해 솟아 오른 후에 그림 8(b)와 같이 다음의 마찰과정에서 핀앞에서 제거되고 있다. 마모기구는 Powder formation와 같으나 핀과의 접촉면적이 차이에 따라 다른 형태의 마모 입자를 발생하고 있다.

3.4 마찰회전수에 따른 마모형태의 천이

본 실험에서 얻어진 마모형태를 수직하중과 마찰

회전수를 양축으로 하여 나타내면 그림 9와 같은 마모형태의 천이를 나타내는 마모형태도를 얻을 수 있다.

그림에서 피막이 1.6 µm의 얇은 경우에 있어서 마모입자를 거의 볼 수 없는 Ploughing 상태에서 시작하여 Powder formation과 Coating delamination으로 천이되며, 최종적으로 Flake formation이 발생되어 피막이 제거되어 모재가 나타나고 있다. 반면에 피막두께 7.5 µm 및 12 µm인 경우는 Ploughing이 없이 초기 단계부터 Powder formation이 발생되어 Flake formation로 천이되고 있다.

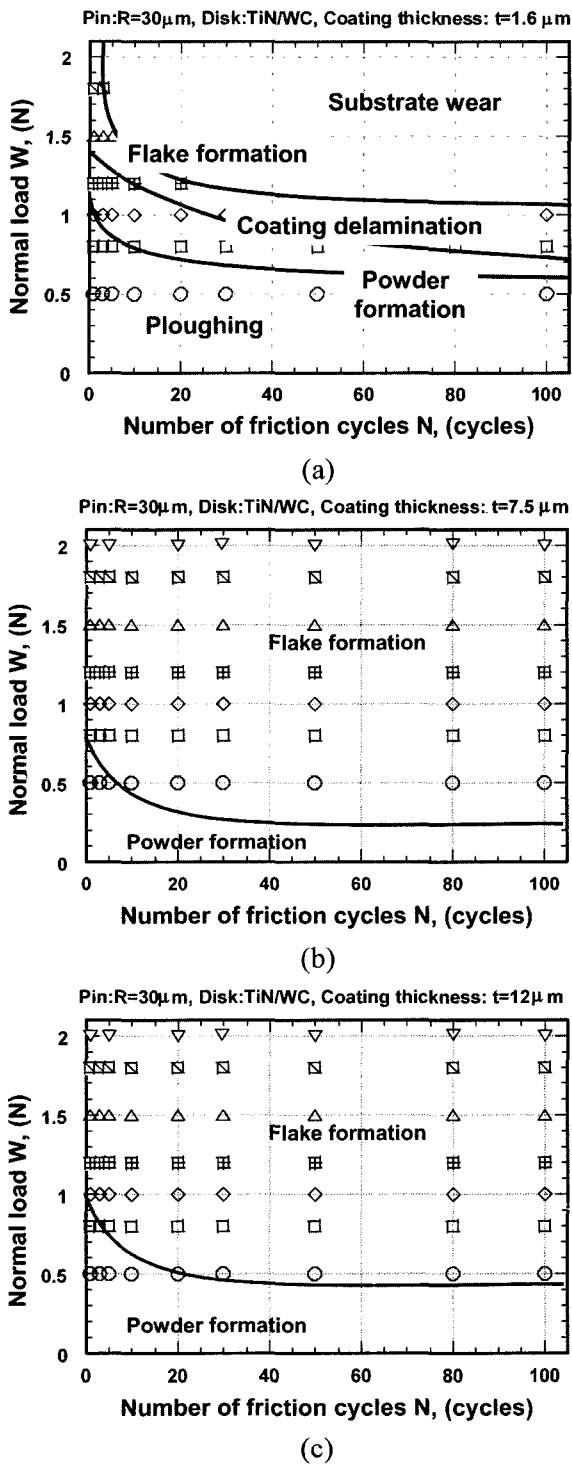


Fig. 9. Wear mode transition maps at various coating thickness (a) $t=1.6 \mu\text{m}$ (b) $t=7.5 \mu\text{m}$ (c) $t=12 \mu\text{m}$.

3.5 비마모량과 마모형태의 관계

그림 4의 비마모량 및 그림 9의 마모형태천이를 비교하면 CVD TiN피막의 마모특성 및 마모형태의 관계를 명확히 할 수 있다. 그 관계를 그림 10에 각 마모형태와 그에 따른 비마모량의 값으로 나타

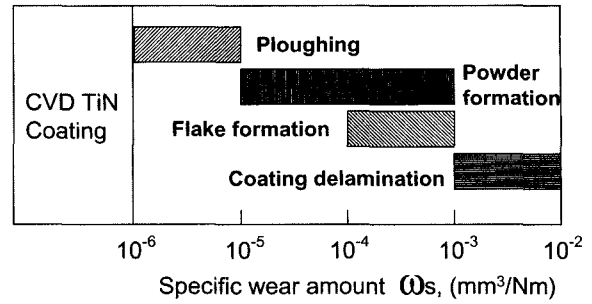


Fig. 10. Relationship between wear mode and specific wear amount of CVD TiN coating.

낸다. 그림에서 비마모량과 마모형태와의 밀접한 관계가 있는 것을 알았다. 그 관계를 보면

- 마모 입자가 발생하지 않는 경우(Ploughing), $W_s < 1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$
- Powder가 발생하는 경우(Powder formation), $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm} < W_s < 1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$
- Flake가 발생하는 경우(Flake formation), $1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm} < W_s < 1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$
- 피막의 박리가 발생하는 경우(Coating delamination), $1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm} < W_s$ 이다.

이것에서 SEM Tribosystem에 의해 마모형태를 상세히 관찰하는 것으로 비마모량 등의 마모특성을 추정할 수 있다. 즉 각 마찰회전수당의 마모체적을 측정함이 없이 마모형태만을 SEM Tribosystem에 의해 관찰하는 것만으로도 각각의 세라믹 막의 내마모성의 비교가 가능하며 대략적으로 정량적인 마모량을 추정할 수 있다. 그 결과에서 SEM Tribosystem은 대단히 표면개질층의 내마모성 평가에 유효하다 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 SEM Tribosystem를 이용하여 CVD TiN막의 비마모량의 변화와 마모형태의 천이 관계에서 미시적 마모특성을 새로운 방법으로 평가하였다.

CVD TiN피막의 비마모량은 피막의 박리가 발생하지 않는 상태에서 마찰반복수와 더불어 감소하며 하중의 영향은 받지 않으나, 피막의 박리가 발생하는 상태에서는 마찰회전수와 더불어 증가하며 하중이 증가함에 따라 급격히 증가한다.

CVD TiN피막의 마모형태는 Ploughing, Powder formation, Coating delamination, Flake formation의 4종류이며 피막두께에 따라 마모형태 천이가 다르다.

CVD TiN피막의 비마모량과 미시적 마모형태의 관계를 밝혀 마모특성을 정량적으로 평가하였다. 그

결과는 다음과 같다.

Ploughing: $Ws < 1 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm}$

Powder formation: $1 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm} < Ws < 1 \times 10^{-3} \text{mm}^3/\text{Nm}$

Flake formation: $1 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm} < Ws < 1 \times 10^{-3} \text{mm}^3/\text{Nm}$

Coating delamination: $1 \times 10^{-3} \text{mm}^3/\text{Nm} < Ws$

참고문헌

1. 榎本祐嗣, 三宅正二郎, 薄膜トライボロジ, 東京大學出版會, 東京, (1994) 141.
2. H. Bobing, H. E. Hintermann, A. Begelinger, A. W. J. Degee, *Wear*, 88 (1983) 13.
3. E. Posti, I. Nieminen, *Wear*, 129 (1989) 273.
4. F. E. Kennedy, L. Tang, *Mechanics of Coatings*, Elsevier, Ser., 17 (1990) 409.
5. 榎本祐嗣, 三宅正二郎, 薄膜トライボロジ, 東京大學出版會, 東京, (1994) 190.
6. P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *Thin Solid Films*, 157 (1988) 233.
7. A. J. Perry, *Thin Solid Films*, 81 (1981) 357.
8. D. R. Weeler, W. A. Brainard, *Wear*, 58 (1980) 341.
9. E. Broszeit, B. Mattes, W. Herr, K. H. Kloos, *Surface and Coatings Technology*, 54/55 (1992) 466.
10. K. Hokkirigawa, K. Kato, *Tribology International*, 21 (1988) 51.
11. H. Kisunai, K. Kato, K. Hokkirigawa, H. Inoue, *Wear*, 135 (1990) 237.
12. K. Hokkirigawa, K. Kato, S. Araya, *Proc. Japan Int. Tribology Conference*, Nagoya (1990) 1425.