

TiC표면개질에서 Cl₂가스농도가 tribology특성에 미치는 효과

배흥택 · 임대순 · 나병철*

고려대학교 신소재공학과
*자동차 부품연구원 에너지부품연구원

Effect of Cl₂ Gas Concentration of the Surface Modified TiC on the Tribological Properties

Heung-Taek Bae, Dae-Soon Lim and Byung-Chul Na*

Dept. of Material Science and Engineering, Korea University

*Energy Technology Research Center, KATECH

Abstract – Carbide-derived carbon coating has been synthesized by low temperature treatment of TiC disk with H₂/Cl₂ mixture gases. A variety of physical measurements indicated that Ti was extracted and carbon layer was formed by exposure of Cl₂ gas. The I_B/I_G ratio increased with increasing Cl₂ gas concentration. Wear coefficient and frictional coefficient varied with Cl₂ gas concentration. When the Cl₂ gas concentration decreased to 3.3 vol%, the friction coefficient approach a minimum. The results showed that degree of graphite crystallinity and variation of porosity due to the Cl₂ gas content were responsible for different tribology performance.

Key words – TiC(티타늄 카바이드), CDC(carbide derived carbon), tribology(마찰 마모 및 윤활학), DLC(diamond like carbon; 유사다이아몬드탄소), graphite crystallinity(흑연 결정화도)

1. 서 론

본 연구에서 사용된 Carbide-derived carbon(CDC)층 형성방법은 탄화계물질의 표면을 염소가스에 의한 반응으로 탄소막을 형성하는 것이다. 우주항공, 극저온 또는 극고온의 가혹한 환경과 같은 윤활유를 사용할 수 없는 환경이나 고 내마모성 저마찰 특성을 요구하는 자동차 부품 등에 활용이 기대된다. 내마모, 저마찰 특성이 우수한 탄소층 코팅방법으로 유사다이아몬드탄소(diamond like carbon ; DLC)가 실용화 되고 있으며 연구되고 있다. DLC coating은 높은 강도와 저마찰의 우수한 tribology 특성을 나타내는 장점을 가지고 있으나, 습기에 취약하고[1,4], 코팅층과 기판의 계면 사이에 높은 잔류 수축응력으로 인하여 coating층의 두께가 증가할수록 부착력이 약해지고, 400°C 이상의 온도에서

열분해가 일어나는 단점을 가지고 있다[2]. 고 내마모성 세라믹 재료인 TiC를 기판으로 하여 Cl₂가스의 반응을 통해 탄소층을 형성하고자 하였다. 이 방법은 TiC가 Cl₂가스에 의해 에칭 된 이후 성장된 carbon coating[3]층과 기판 계면이 점진적으로 생성되므로 잔류응력이 존재하지 않는 장점과 Cl₂가스 농도에 따라 코팅면의 두께를 결정할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 TiC시편은 비교적 낮은 온도에서 Cl₂가스에 의한 에칭이 가능하고, 탄소막의 생성비율이 높은 특징을 가지고 있다. 본 연구에서는 TiC로부터 생성된 탄소층의 구조와 마모 및 마찰 특성이 Cl₂가스의 농도변화에 따라 어떻게 변화 하는가를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 탄소막의 형성 및 구조분석

탄소막 형성의 기판으로 사용된 시편은 직경 25 mm,

†주저자 · 책임저자 : posterity@korea.ac.kr

두께 2.5 mm인 원판형으로 입경 1.5 μm 의 TiC분말을 사용하여 1900°C에서 상압 Ar가스 분위기에서 4시간 동안 소결하였고, 시편 표면을 경면으로 연마하였다. 탄소막의 형성은 튜브를 사용하여 튜브로 중앙에 TiC시편을 놓은 후 Ar가스 분위기에서 7°C/min으로 서서히 온도를 상승 시켰다. 이후 온도가 800°C에 이르렀을 때 H₂/Cl₂ 혼합 가스를 흘려주어 4시간 동안 혼합가스에 노출 시켜 Ti성분의 선택적인 에칭으로 탄소막을 형성 시켰다. 이때 혼합가스의 농도를 다음과 같은 범위로 하였다. H₂가스농도는 3.3 vol%로 고정하고 Ar가스를 carrier가스로 하여 각 시편에 따라 Cl₂가스의 농도를 1.7 vol%~6.7 vol% 까지 단계적으로 증가시키며 진행 하였다. 혼합가스 반응에 의한 탄소막의 성장 이후 마찰특성에 큰 영향을 미치는 Cl₂가스의 제거를 위해 800°C 3.3 vol% H₂가스가 포함된 Ar가스 분위기에서 6시간을 유지 시켰다.

이렇게 생성된 탄소막의 표면 형상 및 계면에서의 형상과 구조적 분석을 하기 위해 SEM image 관찰과 Raman spectra분석을 하였다. SEM image분석은 S-3000H (Hitachi High Technologies America, Inc.)를 사용하여 표면과 단면에 대한 관찰을 하였다. 표면분석에서 Cl₂가스 에칭에 의해 발생된 pore의 생성정도 및 형상을 관찰하였고, 단면 분석에서 형성된 탄소막의 두께 측정 및 탄소막과 TiC기판의 사이에서 Cl₂가스 에칭 반응에 의해 형성된 계면을 관찰하였다. Raman spectroscopy (LabRam HR model, Jobin-Yvon, France)를 사용하여 탄소층의 구조를 분석하였다. 이때 조사된 Raman spectrum은 512 nm대역의 가시광 파장을 이용하여 각각의 시편에 대하여 파수 380~2200 cm⁻¹ 영역에 대하여 분석하였다. 측정된 spectrum은 sp³ rich phase, D-band, disrupted G-band 그리고 G-band로 분류하여 D-band와 G-band에서의 intensity의 비를 구하여 graphite crystallite size를 계산 하여 graphite crystallinity를 구했다.

2-2. 마모 및 마찰계수 측정

마찰계수측정은 Fig. 1과 같은 ball-on-disk방식으로 측정하였다. 시편위에 직경 6.35 mm인 Si₃N₄ ball을 놓고 시편에 수직인 방향으로 하중을 가하여 시편을 회전시켰다. 이때 회전수는 photo cell을 통하여 구하였고, 회전에 의해 발생된 friction force는 load cell을 통하여 얻을 수 있다. 실험의 진행에 따라 발생되는 friction force는 시편에 가해지는 하중과 RPM이 미리

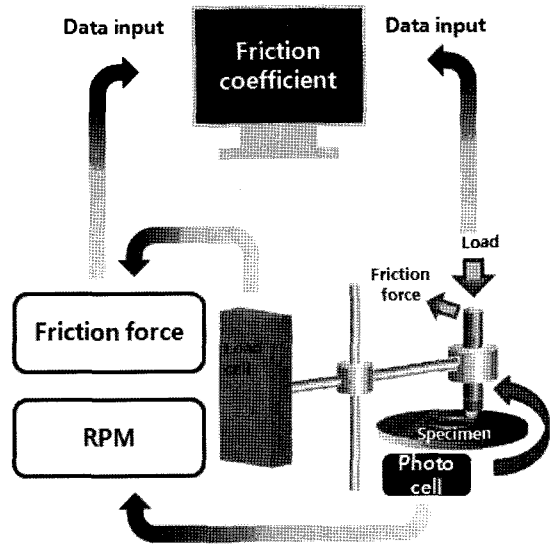


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus of wear test.

입력된 computer에 의해 실시간으로 계산되었다. 본 실험에서의 하중 값은 3 N으로 하였고, RPM값은 2000으로 하여 loading속도를 0.524 m/s로 하여 각각의 시편에 대하여 30분 동안 측정을 하였다. 마모계수의 측정은 α -step장비를 사용하여 마모된 단면적을 구한 후 마모 트랙에 대한 적분을 하여 마모부피를 구하였고, 마모부피를 하중 값과 loading거리로 나누어 마모율로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구조분석

3-1-1. SEM image분석

Fig. 2는 TiC와 탄소층의 계면을 보여주는 SEM 미세사진이다. Cl₂가스에 의한 Ti의 에칭이 결정립에 우선적으로 일어난 후에 결정 내부로 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 전형적인 CDC층을 보여주는 단면 SEM사진이다. SEM사진에서 보여주는 것과 같이 200 μm 이상의 비교적 두꺼우며 치밀한 탄소막이 형성됨을 보인다.

3-1-1. Raman 분석

조건별 형성된 탄소막의 D-band와 G-band의 peak를 분석 하였다. Fig. 4에 나타난 Raman spectra에서 전형적인 탄소의 D-band와 G-band영역인 1353 cm⁻¹과 1601 cm⁻¹에서의 peak들이 관찰되고 있다.

이러한 결과 모든 시편들의 표면에 탄소막이 형성됐



Fig. 2. SEM image of the interface between TiC and carbon layer.

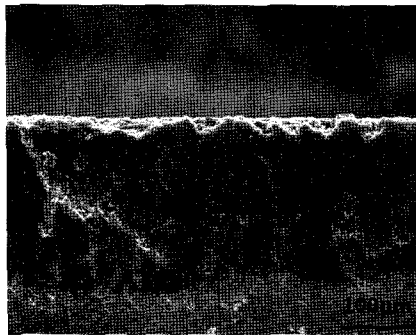


Fig. 3. Cross-sectional image of CDC layer formed at 5.0 vol% of Cl₂.

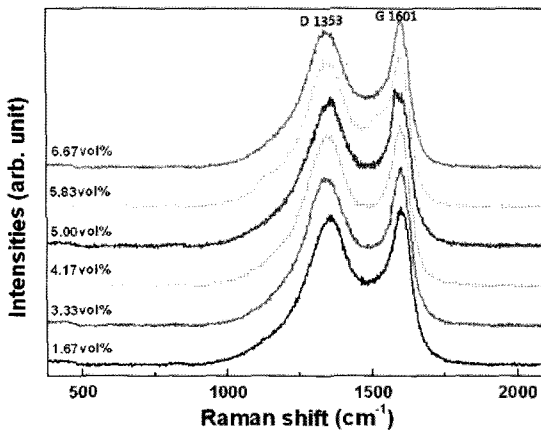


Fig. 4. Raman spectra of various specimens of chlorinated TiC.

음을 확인했고, 각각의 Cl₂ gas 농도에 따른 peak shift가 일어나지 않는 것을 보았을 때 Cl₂ gas 농도변화에 따라 발생하는 잔여 수축응력 또는 인장응력이 작용하지 않는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5에서 각각의 시편에 대한 band들의 peak을 'peak pit' 프로그램을 사용하여 sp³-rich phase, D-

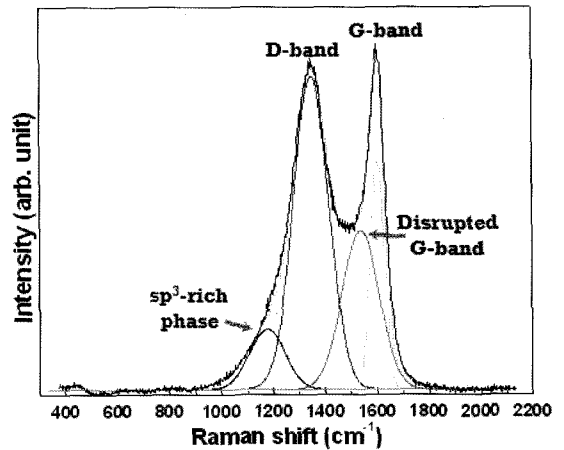


Fig. 5. Spectrum separate of Raman spectra with program 'peak fit'.

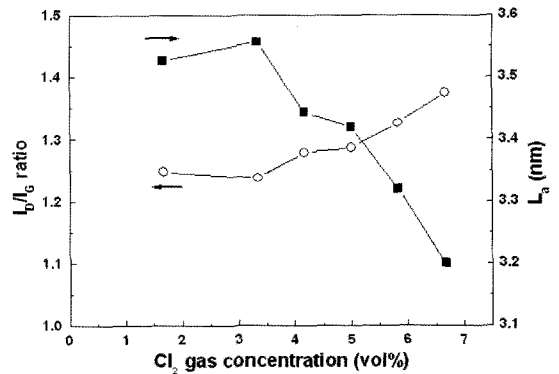


Fig. 6. Variation of I_D/I_G ratio and graphite crystallite size(L_a).

band, disrupted G-band, G-band로 나누었다. sp³-rich phase는 sp³ bond가 많이 존재하여 nanocrystalline diamond상 또는 hexagonal diamond상이 발견되는 band이고, D-band에서는 disordered microcrystalline graphite상 또는 벤젠고리모양의 탄소결합이 주를 이루고, disrupted G-band graphite결합이 깨어진 형태로 벤젠고리 또는 응축된 벤젠고리모양의 탄소결합이 나타나고, G-band는 graphite carbon 상이 나타나는 band이다[5].

Fig. 5에서의 D-band와 G-band의 intensity비를 확인하여 식(1)에 대입하여 생성된 탄소막의 graphite crystallite size를 계산하여 Fig. 6에 나타내었다[6].

$$L_a = 4.4(I_D/I_G)^{-1} \quad (1)$$

각각의 탄소막에서 graphite crystallinity는 Cl₂ gas

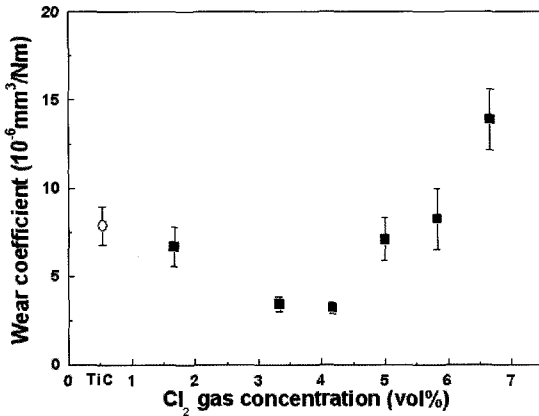


Fig. 7. Wear coefficient of TiC and chlorinated TiC specimens.

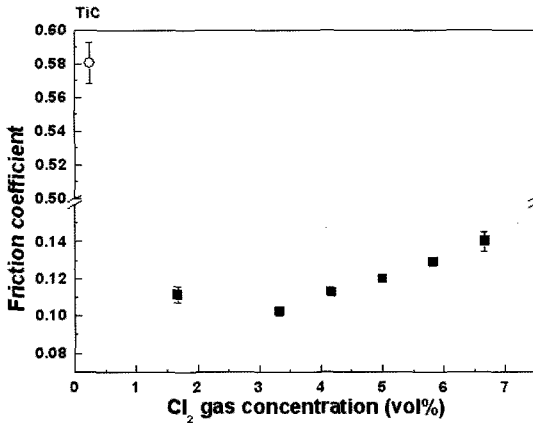


Fig. 8. Friction coefficient of TiC and chlorinated TiC specimens.

농도가 3.3 vol%일 때 3.55 mm로 최대값을 나타내었고, Cl₂가스농도의 증가에 따라 그 크기가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

Cl₂가스의 농도가 증가함에 따라 graphite crystallite size가 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이런 경향은 앞에 보여준 SEM image에서 나타나듯이 TiC의 에칭이 매우 활발하게 작용하여 탄소원자들의 재결합에 충분한 시간이 주어지지 않기 때문으로 볼 수 있고, 또한 Fig. 9에 나타난 바와 같이 Cl₂ 가스농도가 증가함에 따라 탄소막 표면에 crack형상의 pore가 증가하는 것을 볼 때 추출된 Ti성분의 빈 공간을 탄소성분의 재결합으로 채우는 과정에서 부피 감소에 따른 수축에 의해 발생하는 인장응력의 감소에 기인한 것으로 보인다.

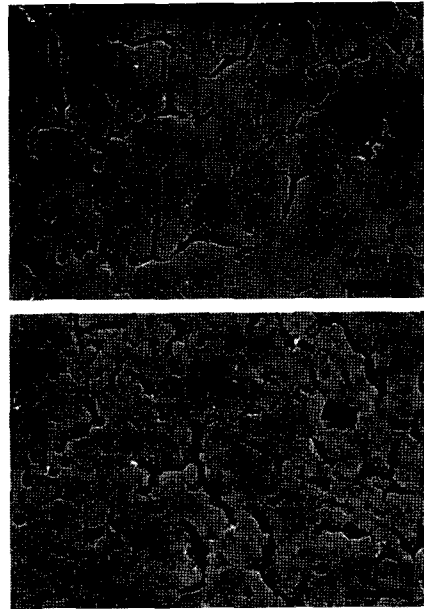


Fig. 9. SEM images of the chlorinated surfaces; Chlorine gas concentration of (a) 5.0 vol% and (b) 6.7 vol%.

3-2. Tribology 특성 분석

Fig. 7과 Fig. 8은 800°C에서 Cl₂가스에칭에 의해 형성된 탄소막의 마모계수 및 마찰계수 값을 나타내고 있다.

Cl₂가스비를 4.2 vol%까지 증가시켜 얻어진 탄소막의 경우 마모율이 감소하는 경향을 보인다. 그러나 Cl₂가스비를 그 이상으로 증가시키면 마모율이 감소하는 경향을 보인다. Fig. 8은 Cl₂가스농도 변화에 따른 마찰계수 변화를 나타낸다. 처리하지 않은 TiC시편의 마찰계수는 0.58의 매우 높은 값을 보이는데 비해 Cl₂가스로 처리된 시편의 경우 0.1에서 0.14의 매우 낮은 값을 보인다. Cl₂가스농도가 3.3 vol%일 때 최소값을 보인다. 그 이상으로 증가시키면 증가하는 경향을 보인다. Cl₂ 가스 농도 변화에 따른 마찰계수와 마모율변화 경향은 Fig. 6의 graphite crystallinity 변화와 상관관계를 보인다.

즉 3.3 vol%의 Cl₂가스농도에서 최대의 graphite crystallinity는 마찰계수 및 마모율 감소에 기여한 것으로 보인다. Cl₂가스농도가 증가함에 따라 disordered graphite 상이 증가하게 되고 graphite 결정성이 감소하게 된다. 이 결과로 마찰계수 및 마모율이 증가한 것으로 보인다.

Fig. 9는 Cl₂가스농도가 증가함에 따라 pore가 증가

하는 경향을 보이거나, pore의 증가에도 불구하고 마찰 계수는 최대 0.14까지 낮은 값을 유지하는 결과를 보인다. 6.7 vol%의 Cl₂가스농도에서 마모율이 급격히 증가하는 경향을 보이는 것은 Fig. 10(b)의 pore와 경계에서 보이는 cracking이 많이 증가 되는 것과 관련이 있는 것으로 보인다. Cl₂가스농도 증가에 따라 cracking 경향이 증가하는 것은 TiC 성분의 에칭에 따른 부피 감소에 의한 것으로 보인다.

4. 결 론

TiC시편은 비교적 저온에서 Cl₂가스에 의한 탄소막 형성이 용이하고[7], CVD방법에 의해 복잡한 형상의 시편에 대해서도 저마찰 내마모성이 우수한 탄소막의 코팅이 가능한 장점을 가지고 있다. 본 실험에서는 800°C에서 Cl₂가스 에칭을 할 때 Cl₂가스의 농도가 형성된 탄소막의 tribology특성에 미치는 영향을 연구하였다.

또한 마찰계수 값은 0.1에서 0.14사이의 값으로 처리되지 않은 TiC시편의 마찰계수 값인 0.58에 비해 24%이하로 향상 되었다.

마찰계수는 Cl₂ 가스의 농도가 3.3 vol%일 때 19%로 최소값을 나타내었고, 마모율은 4.2 vol%일 때 44%로 최소값을 나타내었다. Raman spectrum분석결과 마모 및 마찰 특성은 graphite결정성이 증가함에 따라 감소하는 상관관계를 나타내었다.

후 기

본 연구는 자동차 부품연구원의 에너지 부품 연구센

터 주관의 산업자원부 지원 “자동차 기반기술 개발사업”의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. Hongxuan Li, Tao Xu, Chengbing Wang and Jianmin Chen, “Effect of Relative Humidity on the Tribological Properties of Hydrogenated Diamond-like Carbon Films in a Nitrogen Environment,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 38, pp. 62-69, 2005.
2. A. Joshi and R. Nimmagadda, “Erosion of Diamond Films and Graphite in Oxygen Plasma,” *J. Mater. Res.*, Vol. 6, No. 7, 1991.
3. Yury Gogotsi, Sascha Welz, Daniel A. Ersoy and Michael J. McNallan, “Conversion of Silicon Carbide to Crystalline Diamond-structured Carbon at Ambient Pressure,” *Nature*, Vol. 411, pp. 283-287, 2001.
4. Hyun-Ju Choi, Heung-Teak Bae, Byung Chul Na, Jeon-Kook Lee and Dae-Soon Lim, “Tribological Properties of Carbon Layers Produced by High Temperature Chlorination in Comparison with DLC Coating,” *J. K. Ceramic Soc.*, Vol. 44, No. 7, pp. 375-380, 2007.
5. J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori and H. Ehrhardt, “Raman Spectroscopy on Amorphous Carbon Films,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 80, No. 1, pp. 440-447, 1996.
6. Yury G. Gogotsi, In-Deok Jeon and Michael J. McNallan, “Carbon Coatings on Silicon Carbide by Reaction with Chlorine-containing Gases,” *J. Mater. Chem.*, Vol. 7, No. 9, pp. 1841-1848, 1997.
7. Gleb Yushin, Ranjan Dash, Jacek Jagiello, John E. Fischer and Yury Gogotsi, “Carbide-Derived Carbons: Effect of Pore Size on Hydrogen Uptake and Heat of Adsorption,” *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 16, pp. 2288-2293, 2006.