

## 첨단하이브리드 나노복합체 표면재료의 기계적 특성 이해

박 인 옥 한국생산기술연구원 첨단하이브리드생산기술센터 센터장

| e-mail : ipark@kitech.re.kr

김 준 호 한국생산기술연구원 첨단하이브리드생산기술센터 선임연구원

| e-mail : jhkim81@kitech.re.kr

허 성 보 한국생산기술연구원 첨단하이브리드생산기술센터 연구원

| e-mail : hsb85@kitech.re.kr

이 글에서는 신개념의 나노복합체 박막재료에 관하여 기계적 특성과 미세구조의 관계에 대해 기초적인 이해와 응용에 대하여 소개하였으며 적용 및 응용에 대해 기술하였다.

현재의 표면소재는 나노기술 적용에 의한 정도의 향상과 같은 소재의 단일 기능 개선에 그 개발의 방향성이 맞추어져 있으나 최근 그 기술적 한계를 드러내기 시작하였다. 또한 미래형 부품에는 우수한 기계적 성질을 기본으로 하고 여기에 열악한 환경에서도 고기능을 나타내도록 내산화성, 내식성, 내열성 등이 부여된 복합 기능화는 현재의 단순한 복합 재료 개념을 뛰어넘어 미세구조(조직) 및 소재 간의 복합적 하이브리드화를 통해서만이 가능하다. 예를 들어 기존의 내마모 구조 코팅막의 경도를 증가시키기 위하여 최근 나노기술의 개념이 도입되었으나, 코팅막의 결정

립을 나노크기로 작게 하는 경우 경도가 증가하다가 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소하는 현상[리버스 홀-패치(reverse Hall-Patch)현상]이 발견되고 있다. 이는 결정립의 주위, 즉 결정립계를 비정질화하여 결정립계의 미끄러짐을 억제하여 줌으로써 극복이 가능하다. 표면 소재의 경우 위와 같은 이종 물질의 하이브리드화(결정/비정질)를 통해 창출된 하이브리드 표면소재는 종래 나노기술의 한계를 뛰어넘는 고성능의 차세대 표면 소재 개발 가능성을 보여 왔으며, 미세구조 및 물질의 다양한 하이브리드화에 의한 다양한 표면

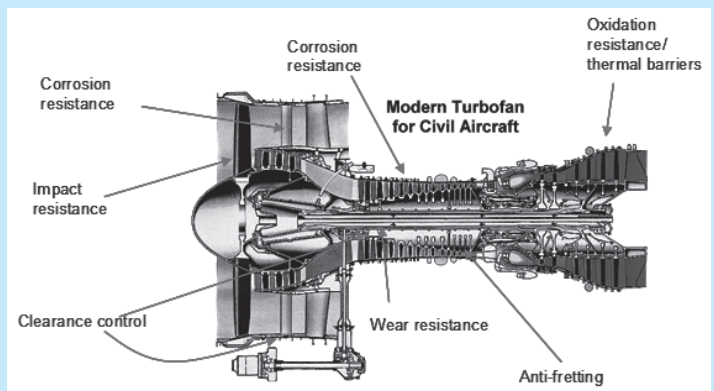
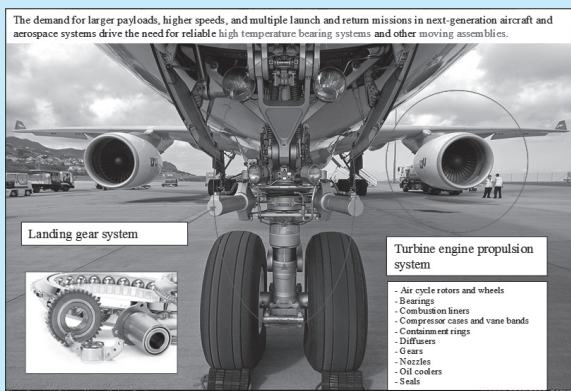


그림 1 항공기 랜딩기어 및 터빈엔진 시스템 개략도

소재에 대한 연구가 지난 수년간 지속되어 왔다.

차세대 항공우주시스템에서의 넓은 적재공간, 빠른 속도, 다연장 능력과 복귀명령에 대한 기술들은 그림 1에서 보는 것처럼 고온의 베어링 시스템과 움직이는 부품들의 신뢰성을 요구한다. 현재의 터빈 엔진 추진 기술은 엔진성능 특성과 사용기간을 늘리기 위해 약 250℃로 제한된 오일온도의 액체 윤활 시스템에 의존한다. 초음속의 속도에 도달해 준 궤도 비행을 일상화시키기 위해 추진제는 약 400℃ 초과 고온에 도달해야 한다. 조종면의 움직이는 부분과 추진 벡터 시스템은 900℃가 넘어야 한다. 이 시스템의 재료들은 마찰과 마모를 감소시킬 뿐만 아니라 긴 내구성과 고온 산화, 고온 가스, 부식 환경 하에서 긴 내구성을 가져야 한다. 이러한 열악한 환경을 견디기 위해, 새로운 마찰재료 시스템이 요구된다. 이 글에서는 신

개념의 하이브리드 표면 소재기술에 관하여 그 제조 기술과 특성에 대해 고찰하고 기초적인 이해와 응용에 대하여 소개하였다.

### 첨단하이브리드 소재 및 하이브리드 코팅 공정

물리 기상증착법과 화학 기상증착법은 적용 대상과 분야에 따라 다양한 산업에서 널리 이용되어 오고 있다. 그러나 기술의 급속한 발전과 복합 기능성 표면 소재에 대한 요구가 급증함에 따라, 앞서 살펴본 종래의 표면 소재 공정 기술들이 그 한계점을 보이고 있으며, 다양한 소재 개발에 따라 그에 맞는 새로운 표면 소재 공정 기술 개발에 대한 필요성 또한 커져 가고 있다. 예를 들어 기존의 내마모 구조 코팅막의 경도를 증가시키기 위하여 최근 나노기술의 개념이 도입되

었으나, 코팅막의 결정립을 나노크기로 작게 하는 경우 경도가 증가하다가 어느 임계점을 지나면 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소하는 현상(리버스 홀-페치 현상)이 나타나고 있다. 이는 결정립의 주위, 즉 결정립계를 비정질화하여 결정립계의 미끄러짐을 억제함으로써 극복 가능하다. 표면 소재의 경우 이와 같은 이중 물질의 하이브리드화(금속/세라믹) 및 결정 구조의 하이브리드화(결정/비정질)는 나노기술의 한계를 뛰어넘는 고성능의 차세대 코팅 소재 개발 가능성을 보이고 있다.

위에 언급한 Ti-Si-N 나노복합 재료(nano composite)

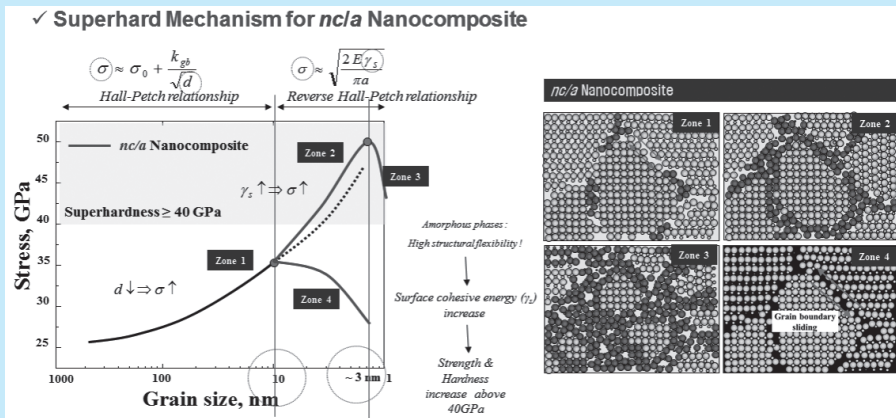


그림 2 나노복합체 미세구조[결정질/비정질]에서의 입자크기와 기계적 특성과의 관계



그림 3 스퍼터링 공정 시스템과 플라즈마 발생(예)

소재를 제조하기 위한 공정 기술 중 하나로서 아크 이온 플레이팅법은 높은 증착률과 우수한 접착력을 가져 TiN, CrN 등과 같은 종래의 내마모 구조 코팅막 분야에 널리 이용되어 왔다. 그러나 Ti-Si-N 나노 복합 재료 소재의 경우 아크 이온 플레이팅법의 원리상 전도성이 없는 Si, B, C 의 경우 조성 제어가 힘들고, 증착이 어려운 단점을 가지게 된다. 반면, 스퍼터링의 경우 전도성 물질뿐 아니라, Si, B, C 등과 같은 절연성 물질의 제어가 용이한 장점을 가지고 있으나, 아크 이온 플레이팅에 비해 증착률과 접착력이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 최근 스퍼터링과 아크 이온 플레이팅의 장점을 모두 가지는 하이브리드 코팅 시스템(hybrid coating system)에 대한 연구가 진행되고 있다.

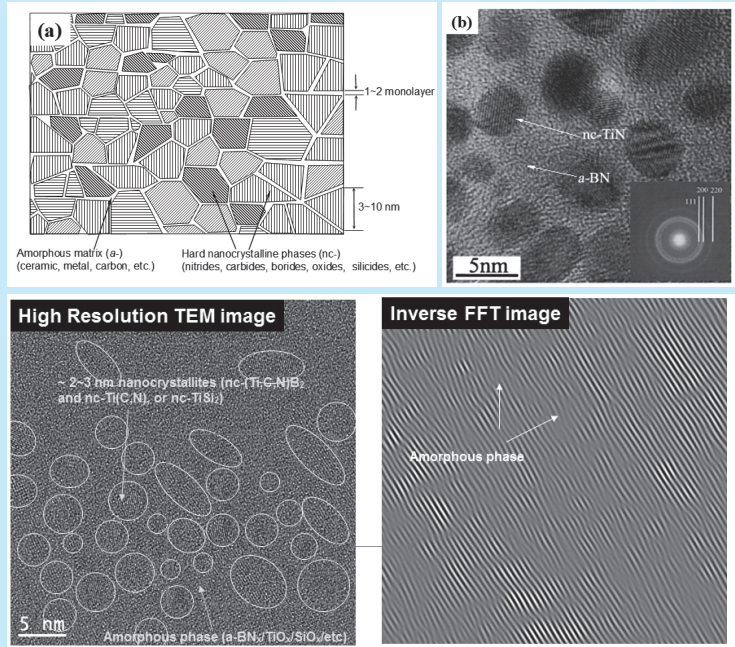


그림 4 나노복합체 미세구조 형상 및 HR-TEM 사진(예)

### 첨단하이브리드 나노복합체 코팅막의 구조

나노결정립상은 질화물, 탄화물, 브롬화물, 산화물로 이루어졌는데, 반면에 비정질상은 그림 4에서 나타난 것처럼 세라믹, 금속, 다이아몬드 구조 탄소재료를 포함한다. 나노복합재료에서의 경도를 설명하는 Veprek에 의해 제안된 최초의 모델은 변위의 작동이 3~5nm의 작은 결정에서 억압되고 그들 사이의 결정립계는(1nm 분리된) 응력을 유도한다.

한 쌍의 결정에서 결정 오리엔테이션이 상호작용을 할 수 있을 정도로 충분히 가까워지면 그 응력은 증가하나 조금씩 다른 원자 방향으로 이동한다. 변위 이동이 일어나지 않으면 크랙 열림이 나노복합체의 강도로 설명할 수 있다. 이러한 현상은 탄성률과 결합된 상의 표면에너지, 그리고 결정립의 크기에 의해 증가될 수 있음을 보여준다. 실제로 결정립계 결합은 항상 존재하며, 최저한계에서 발견되는 3nm의 결정의 크기가 발견 되었다. 이러한 한계에서, 역 Hall-

Petch 효과가 발견되었고 결정립계와 결정의 구분이 모호해지고 나노결정립상의 안정성이 크게 감소되었기 때문에 보강효과가 사라지게 된다. 낮은 금속의 탄성률이 세라믹과 비교해 강도가 줄어드는 원인이 되는 동안, 균열선단의 편성과 소성변형의 일은 강도를 상당히 향상시킨다. 그러나 나노복합재료에서는 결정의 분리가 매우 작기 때문에 변위가 움직이지 못하며 결정적인 거리가 작다. 단단한 나노복합체 코팅의 기지 규모는 심지어 매우 연한 금속기지라도 변위가 잘 일어날 수 있는 1~3nm의 원자간 거리를 갖는다. 그러므로 이러한 나노복합재료의 기계적인 거동은 응력과 기계적 특성과의 밀접한 관계에서 제어되어야 한다.

### 첨단하이브리드 표면소재의 내마모 및 파괴인성 거동

초경질의 박막 특히 재료의 보호가 중요해지면서,

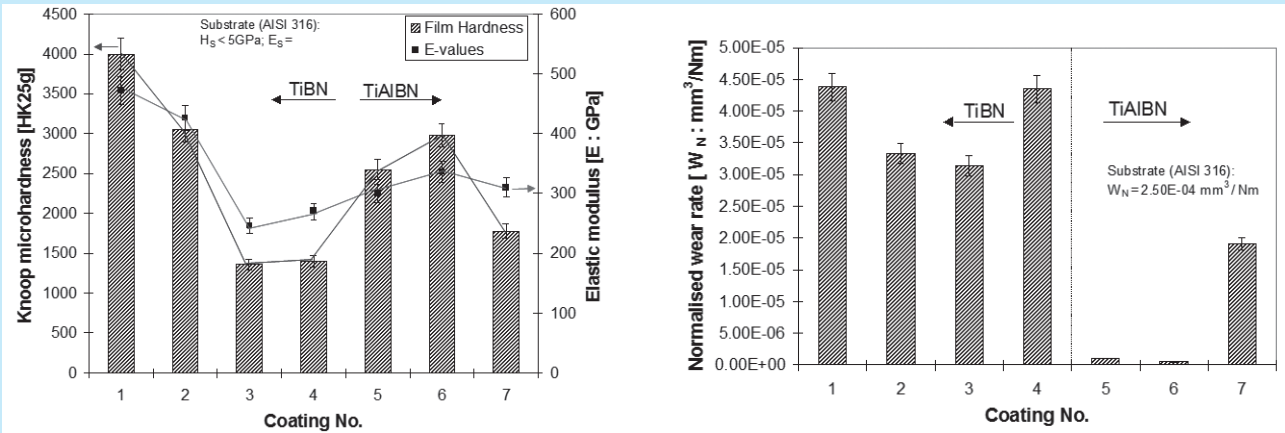


그림 5 나노복합체 코팅막의 기계적 특성과 마찰학적 특성(예)

코팅에서 대부분의 마찰학적인 적용이 요구되고, 증가된 인성과 낮은 마찰특성에서 중요한 특성을 얻을 수 있다. 특히 “high fracture toughness”는 높은 접촉 하중, 즉 대립되는 중요한 기질변형의 적용에 필수적이다. 높은 경도는 탄성률과 항복강도와 직접 연관되어 있다.

상대적인 코팅의 파괴인성의 수치상 순위는 낮은 하중압입에 의해 얻어질 수 있다. 그러나 더 실용적이고 상업적인 타당성은 마찰역학 테스트 내에서 실제 내구성을 위한 각 측정들의 상관관계일 것이다. 그러므로 파괴인성은 급격한 파손을 위한 한계응력과 ‘low elastic modulus’에 의해 향상되어 나타난다. 게다가 H/E ratio가 표면의 탄성을 제공하기 때문에 또한 중요하다고 알려져 있으며 높은 H/E는 표면의 에너지 흡수 탄성 회복 능력에 기인한다.

최근에는 마찰학적 행동과 높은 경도와 낮은 H/E와 낮은 탄성률이 재료 위의 나노코팅박막에서 뛰어난 마찰학적 특성을 보여주는 것을 확인해주는 파괴인성의 중요성을 논의했다. 그림 5는 나노복합체 코팅막의 기계적 특성과 마찰학적 특성을 나타낸다. 이 결과는 비교적 높은 H/E 값을 갖는 Ti-Al-B-N 코팅이 Ti-B-N 코팅보다 높은 마찰학적 거동과 낮은 마멸손실을 가짐을 보여준다.

### 첨단하이브리드 나노복합체 코팅막의 제조 및 응용

#### 1) 첨단하이브리드 표면 소재의 연구 동향

하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 증착한 하이브리드 기능성 내마모 구조 코팅막을 중심으로 하이브리드 표면 소재의 최근 연구 동향에 대해 설명하고자 한다. TiN, TiC 코팅막이 1960년대에 개발된 이래, 지난 수십 년간 각종 공구, 금형, 기계부품 등에 적용되어 수명과 성능을 크게 향상시키는 데 기여해 왔다. 특히 TiN 코팅막은 고인성, 고경도, 낮은 마찰계수, 우수한 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있으며 코팅막의 제조단가가 저렴하여 광범위하게 상용화되어 왔으나 최근 산업 생산성을 향상시키기 위한 건식 고속 가공 방식이 채택되고 이에 따른 고온 환경(500℃ 이상)에서 TiN 코팅막이 쉽게 산화되는 문제점이 발견되었다. 이러한 문제점을 개선하고, 기계적 특성을 좀더 향상시키기 위하여 크게 두 가지 방향의 연구가 진행되었다.

첫 번째는 TiN과 같은 이원계 코팅막에 이종 원소를 합금화(allying)하는 방법으로, (Ti, Al)N, Ti(C, N), (Ti, Zr)N 등과 같은 삼원계 코팅막이 이에 해당한다. 이 경우, 결정립의 미세화, 다배향 결정성, 그리

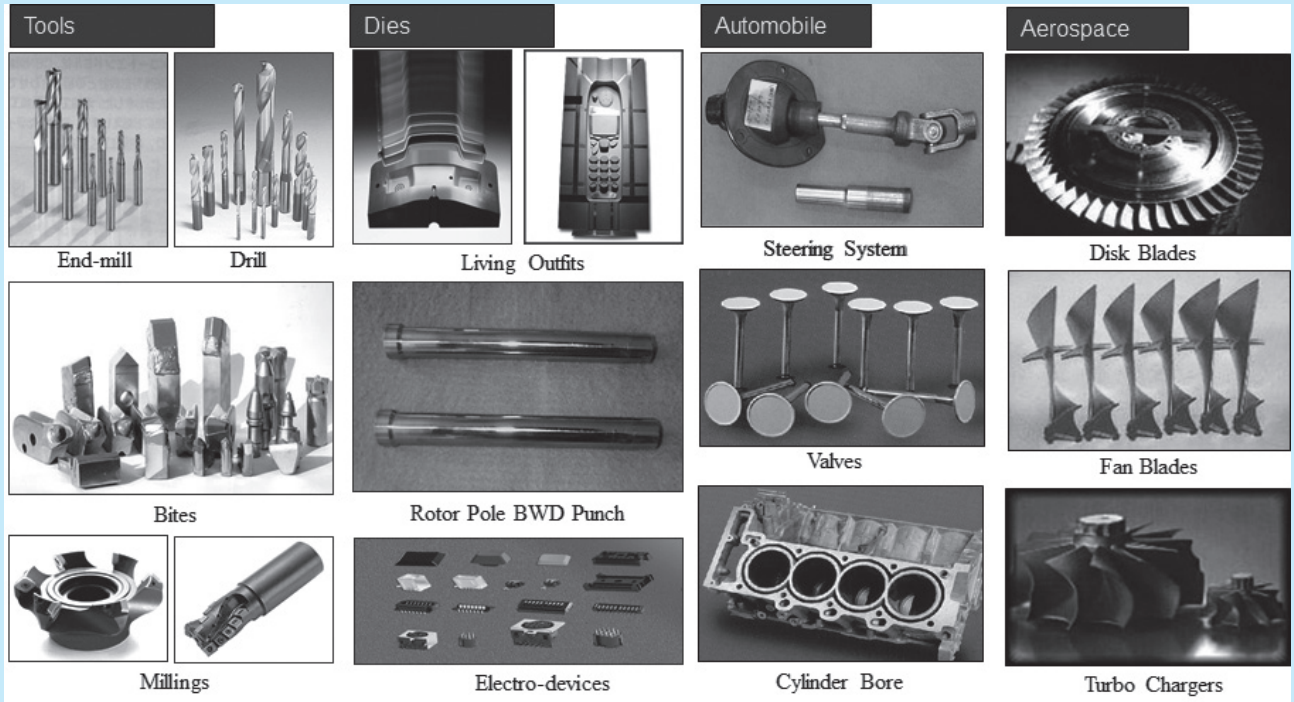


그림 6 첨단 하이브리드 나노복합체 코팅 적용분야

고 격자상수 변화, 내부응력 증가로 인해서 TiN 코팅막보다 높은 경도값을 가지는 고용 강화(solid-solution hardening) 현상이 나타나게 된다. 더욱 중요한 것은, 합금 원소 고유의 성질에 의하여 다양한 부가적인 특성을 가지게 된다는 것이다. 예를 들어 TiN에 Al을 합금화하는 경우, 내산화 특성이 800℃ 이상으로 향상된다. 이는 고온에서 산화반응이 진행됨에 따라 TiN 내에 고용되어 있던 Al이 표면으로 확산 용출되어 표면에 산화알루미늄 층이 균일하게 형성되어 산소 이온에 대한 확산 방지막 역할을 하기 때문에 알려져 있다. 또한 Al 대신 C를 합금화하는 경우 경도값이 향상될 뿐 아니라, TiN보다 향상된 내마모 특성을 가지게 된다. 두 번째 방법은 나노 복합 구조(nano composite structure)를 형성하는 방법이다. 그 대표적인 예로서 Ti-Si-N 코팅막은 독특한 나노 복합 구조로 인하여 50GPa 이상 초경도(super

hardness)를 갖는 것으로 알려져 있으며, 고온 내산화성도 우수한 것으로 알려져 있다. 이러한 Ti-Si-N 코팅막의 초경도 특성은 4~7nm 크기의 미세한 TiN 입자가 매우 얇은 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 비정질상으로 둘러싸고 있는 나노 복합 구조에서 기인한다. 즉 비정질상인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 강한 구조적 유연성은 상계면들 사이의 격자 부정합(lattice mismatch)을 완화시키고 높은 결합 에너지(cohesive energy)를 가지게 함으로써 결정립계 강화(grainboundary hardening)를 유발한다.

현대 산업에서는 고경도, 저마모 특성과 함께 열적 안정성, 내산화 및 내부식성 등과 같은 다기능성을 가지는 내마모 소재를 요구하고 있으며, 최근에는 합금화 및 나노 복합 구조법을 동시에 구현한 다기능성 하이브리드 코팅 소재에 대한 개발이 진행되고 있다. 그 예로서 Ti-Al-N, Ti-C-N 및 Cr-Al-N과 같은 삼원계 내마모 코팅소재에 Si를 추가로 첨가함으로써,

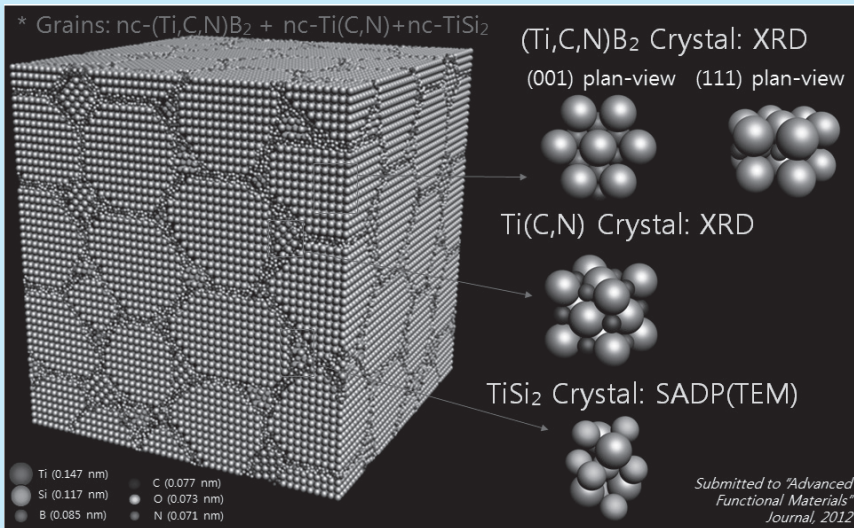


그림 7 나노복합체 코팅막의 구조

(Ti, Al)N, Ti(C, N) 및 (Cr, Al)N 결정립을 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 비정질상이 둘러싸고 있는 나노 복합 구조를 갖도록 할 수 있다.

3) 첨단 하이브리드 표면 소재의 미래 연구 추진 방향

• 미래 표면 소재의 복합 기능화 : 현재의 구조 코팅막은 나노기술 적용에 의한 경도의 향상과 같은, 소재의 단일 기능 개선에 그 개발의 방향성이 맞추어져 있으나, 미래형 부품에는 우수한 기계적 성질을 기본으로 하고, 여기에 열악한 환경에서도 고기능성을 나타내도록 내산화성, 내식성, 내열성 등이 부여된 복합 기능성 표면 소재의 요구가 급증하게 될 것이다. 이리

한 소재의 복합 기능화는 현재의 단순한 복합재료 개념을 뛰어넘어 미세 구조(조직) 및 소재 간의 복합적 하이브리드화를 통해서만이 가능하며, 이를 통해 얻어진 하이브리드 표면 소재는 미래형 부품의 핵심 원천 표면 소재로 활용되어 고부가가치를 창출할 것으로 기대된다.

• 하이브리드 소재 합성을 위한 공정 시스템 구축 : 미세 구조 및 물질의 하이브리드화를 통한 소재의 합성은 매우 제한된

조건에서만 가능하므로, 이를 위한 신물질 설계, 박막 합성 연구가 필요하며, 특히 이러한 공정을 실현할 수 있는 하이브리드 박막 제조 장치의 개발이 필수적이다. 현재 기존의 방법으로 합성된 고기능성 박막은 이미 그 한계를 드러내고 있어(예를 들어 경도 40GPa 급), 한계 물성치를 뛰어넘을 수 있는 새로운 개념의 공정 기술 및 시스템 개발이 시급한 실정이다. 이러한 시스템은 기존에 연구 개발되었던 기술을 바탕으로 많은 이론 정립 및 실행이 필요하며, 특히 여러 가지 첨단 공정 기술의 장점들을 결합시킨 하이브리드 박막 공정 시스템으로 그 미래 기술을 규정할 수 있을 것이다.