



〈연구논문〉

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Korean Inst. Surf. Eng.
Vol.53, No.6, 2020.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2020.53.6.306>

DLC 박막과 복합처리(Nitriding/DLC)한 박막의 기계적 특성 비교

박현준^{1,2}, 김민채³, 김상섭^{2,*}, 문경일^{1,*}

¹한국생산기술연구원, ²인하대학교 신소재공학과, ³㈜일렉트로엠

Mechanical Properties of DLC Films and Duplex Plasma Nitriding/DLC Coating Treatment Process

Hyun-Jun Park^{1,2}, Min-Chae Kim³, Sang-Sub Kim^{2,*}, and Kyoung-Il Moon^{1,*}

¹Heat Treatment R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Gyeonggi-do 150014, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

³Dongbu electronic materials Co., Ltd., Gyeonggi-do 15607, Korea

(Received 16 October, 2020 ; revised 09 November, 2020 ; accepted 23 November, 2020)

Abstract

In this work, diamond-like carbon (DLC) films are coated onto plasma nitrided AISI 4140 steel by DC-pulsed PECVD. One problem of DLC films is their very poor adhesion on steel substrates. The purpose of the nitriding was to enhance adhesion between the substrate and the DLC films. The white layer formation is avoided. Plasma nitriding increased adhesion from 8 N for DLC coating to 25 N for duplex coating. Duplex plasma nitriding/DLC coating was proven to be more effective in improving the adhesion. The purpose of the bond layer was to enhance adhesion between the substrate and the DLC films.

Keywords : Plasma nitriding, DLC, Duplex treatment, Adhesion force

1. 서 론

Diamond-like-carbon(DLC) 박막은 자동차 엔진부품, 금형 보호 코팅, 알루미늄 가공공구 등의 다양한 응용분야에서 적용 가능한 코팅이다[1,2]. 특히, DLC 박막은 높은 경도와 낮은 마찰계수로 인해 자동차 산업에서 요구되는 내마모성 향상 및 저마찰 특성을 구현할 수 있는 박막으로 현재 자동차 엔진의 일부 부품에 적용되고 있다[3]. 또한 DLC 박막은 상온에서 단시간이면 증착가능하기 때문에 매우 경제적이며 수명 향상 및 가공특성 향상을 위해 기

계부품, 금형류, 공구류 등에 DLC 박막의 적용 연구가 활발하게 진행되고 있다[4-5].

DLC 박막은 PVD 또는 CVD 방법을 통해 코팅되며 특히, DC-pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposition(PECVD)는 가장 각광받는 방법으로 낮은 공정온도와 가스의 플라즈마 활성화를 이용하여 복잡한 모양의 3D 공구에서도 균일한 박막 증착이 가능하다는 장점을 가지고 있다.[2,6]

하지만 DLC 박막은 내부 응력이 높으며 금속 모재와 밀착력이 약하다는 문제점이 있어[7-11] 모재와 DLC 사이에 금속을 이용한 중간층이나 다중 박막 또는 모재 표면의 확산 처리법을 이용하여 중간층을 형성시킴으로써 밀착력을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[12-14]. 특히, 플라즈마 질화는 화합물층을 형성시키지 않고 모재의 경면을 유지할 수 있어 질화공정 뒤 가공등의 후처리 없이

*Corresponding Author: Sang-Sub Kim
Department of Materials Science and Engineering,
Inha University
Tel: +82-32-860-7546; Fax: +82-32-862-5546
E-mail: sangsub@inha.ac.kr

코팅 하지층으로 쓸 수 있다는 장점을 가지고 있다 [7].

본 연구에서는 AISI 4140 기계공구강의 DLC 코팅시, 플라즈마 질화가 DLC의 기계적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 질화 처리된 시편과 질화처리 되지 않은 시편 표면위에 DLC 박막을 증착하여 경도, 코팅층의 밀착력, 내마모 및 내식특성에 대해 분석하였다.

2. 실험방법

DLC 공정을 진행하기 전, 모든 시편들은 15 분 동안 알코올 초음파세정으로 불순물을 제거하였다. 챔버 내의 기본 압력은 1 Pa 이하로 유지하면서 Ar 과 H₂ 가스분위기에서 700 V 의 전압을 인가하여 1 시간 동안 플라즈마 세정을 진행하였다. 밀착력 강화를 위한 중간층으로 TMS(Tetramethylsilane; Si(CH₃)₄) 와 Ar 가스를 이용하여 DC pulse power 를 사용하여 6.7 Pa 에서 40 분 동안 Si층을 약 0.5 μm 증착하였다.

DLC 증착조건은 Ar 와 C₂H₂ 를 1:1 비율로 주입 하였으며, 바라트론 센서를 이용하여 챔버 내의 가스압력을 6.7 Pa 로 유지하였다. 전원의 주파수는 30 kHz 로 고정하였으며, 기판에는 경도와 밀착력이 우수했던 -650 V DC pulsed power를 인가하여 2 시간 동안 플라즈마를 형성하여 코팅을 진행하였다. DLC 공정은 상온에서 진행되었으며, 전체 증착 두께는 중간층을 포함한 약 1.5 μm 의 DLC 박막을 제작하였다.

DLC층의 구조를 알아보기 위해 라만분광분석(Horiba/Jobin-Yvon HR8001)를 실시하였으며 경도를 측정하기 위해 나노인덴테이션(Helmut Fischer HM2000)을 사용하여 코팅 두께의 10~20 % 이내로 압입하여 측정하였다. 박막의 밀착력을 알아보기 위해 로크웰 경도계(모델명 810-202k)와 밀착력 테스트를 진행하였다. 마모테스트는 Ball-on-disk

(J&L Tech Tribometer) 를 이용하여 절삭유와 증류수를 1:10 비율로 혼합하여 윤활 조건에서 Ball-on-disc 시험을 실시하였다. 마모조건은 거리 2000 m, 하중 10 N, 속도는 100 mm/s 로 설정하였다. 내식성을 알아보기 위해 3.5% NaCl 수용액에서 동전위 실험을 실시하였다.

3. 실험결과

3.1 라만 분광 분석 (Raman Spectroscopy)

라만 분석을 통해 질화처리 유무에 따른 DLC 박막의 구조적 특성에 대해 알아보았다. DLC 박막은 disorder 구조와 그래파이트 구조가 나타나는데, 비정질의 DLC 박막의 경우 1350 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ 부근에서 넓은 반가폭을 가지는 두 개의 피크가 형성된다.[15-18]

DLC 박막의 구조적 특성을 알아보기 위해 실시한 라만 스펙트럼 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 시편의 질화 여부에는 상관없이 P. Merel et al.[16]과 G.H. Fuang et al.[17] 에서와 같이 유사한 형태를 보였다. 라만 그래프를 피팅한 결과 넓은 반가폭을 가지는 두 개의 피크로 이루어졌으며 각 피크들은 1350 cm⁻¹, 1540 cm⁻¹ 부근에서 형성되었다.

3.2 경도 및 조도

증착된 DLC 박막의 Si 중간층은 약 0.5 μm 이고 DLC 박막의 두께는 약 1 μm 로 질화층과는 상관없이 일정한 두께의 막이 형성되었다. Si 중간층은 DLC 박막의 밀착력을 높이기 위해 DLC 박막을 증착하기 전에 TetramethylSilane(TMS)를 주입하여 증착하였다. 나노인덴테이션을 이용하여 시편의 표면

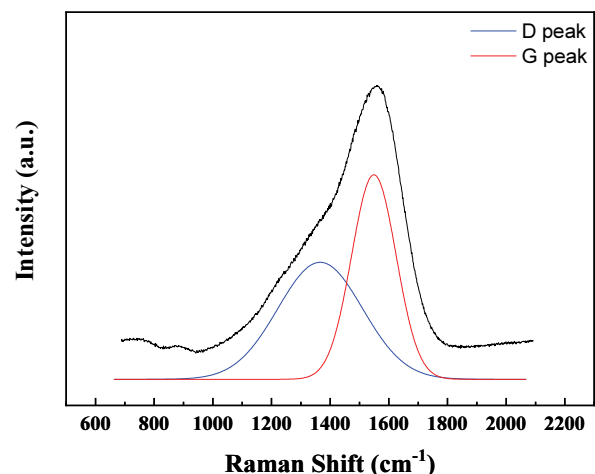


Fig. 1. Raman analysis of DLC film.

Table 1. Corrosion potential and current density of the specimens

	Current Density (A/cm ²)	Current Potential (V)
STS304	1.2788E-4	-0.1486
AISI4140	5.0049E-1	-0.5022
Nitriding	1.1273E-3	-0.2440
DLC	2.0901E-6	-0.1129
PN/DLC	3.8858E-6	-0.1311

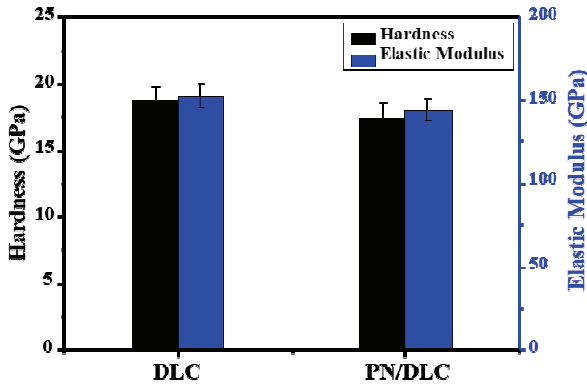


Fig. 2. Hardness and Young's Modules with deposition conditions.

경도와 탄성계수를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 플라즈마 질화후에 DLC 박막이 증착된 PN/DLC 시편과 DLC 시편의 표면경도는 약 17~18 GPa로 Hv 단위로 환산하면 1700~1800 Hv 정도인 것을 확인하였다. 이는 질화처리한 시편의 표면경도가 700~800 Hv인 것을 고려할 때, DLC 박막이 증착된 시편이 우수한 경도 특성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 조도에 대한 결과를 그래프로 나타내었다. 일반적으로 플라즈마 표면 처리는 피처리물의 표면 조도를 크게 상승시킨다. 이에 따라 일반 모재

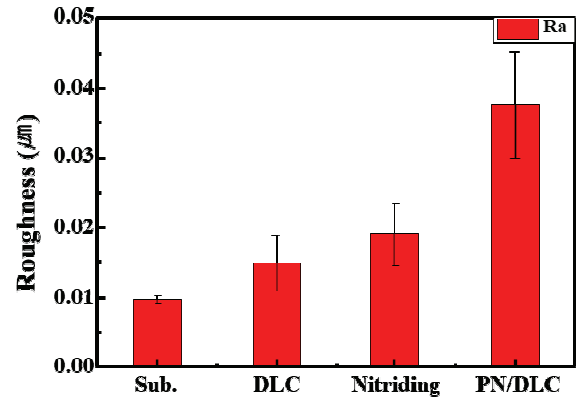


Fig. 3. Roughness with deposition conditions.

보다 질화처리를 한 시편의 표면조도가 더 높았으며 각각 그 위에 DLC 코팅을 한 결과 마찬가지로 플라즈마에 노출된 시간이 길어짐에 따라 PN/DLC 시편에서 표면조도가 0.04 µm로 약 2 배 증가하는 것을 확인하였다[19]. 그러나 일반적으로 기계부품에 요구되는 표면조도는 0.08 µm로 이와 비교하면 매우 우수한 조도를 가지는 것으로 나타났다.

3.3 밀착력 테스트

박막의 경도 측정 및 밀착력을 알아보기 위해 VDI 3198 규격에 의한 로크웰 경도계[20]와 밀착력

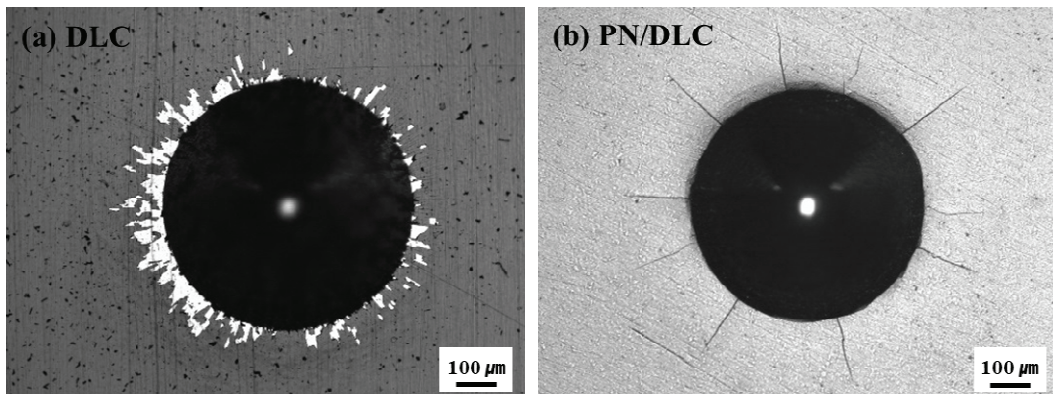


Fig. 4. Optical image of Rockwell indenter.

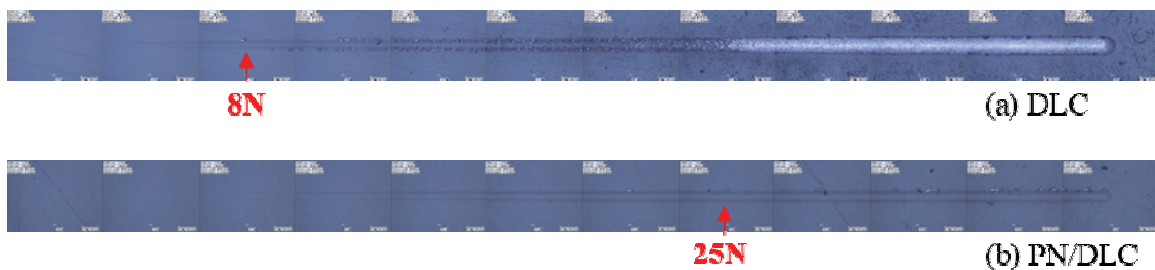


Fig. 5. The optical micrographs of the scratch tracks for the (a) DLC film and (b) PN/DLC film.

테스트를 통해 분석한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 로크웰 경도기로 150 kgf 의 하중을 인가한 후, 광학 현미경을 통해 압흔의 형상을 관찰하였다. 압흔을 관찰한 결과 PN/DLC 시편의 경우 압흔 주위에 균열이 발생한 것을 확인하였다. 반면 DLC 시편에서는 압흔 주변으로 층간 박리현상이 발생하였다. 이를 통해 PN/DLC 시편에서 밀착력이 우수한 것을 알 수 있었다.

정밀한 밀착력 분석을 위해 스크래치 테스트로 측정하였다. 그 결과, DLC 시편은 임계하중이 8 N 이었으며 PN/DLC 시편은 25 N 으로 밀착력이 약 3 배 정도 향상된 것을 확인하였다.

이를 통해 DLC 박막의 밀착력은 모재의 표면경도 상승에 따라 영향을 받는 것을 확인하였다. 질화층이 형성됨에 따라 모재의 표면경도가 높아지고, 모재와 DLC 박막과의 경도차를 줄여 밀착력이 향상되었다[12].

3.4 마모 테스트

윤활조건에서 마모시험 후의 마찰계수와 마모로 인한 마모손실량은 Fig. 6 과 Fig. 7 에 나타내었다. 마찰계수 결과를 통해 플라즈마 질화시편(Nitriding) 과 질화처리 후 DLC 코팅한 시편(PN/DLC)의 마찰계수 그래프가 비슷한 양상을 보이는 것을 확인하였다. 또한 표면조도가 마찰계수에 영향을 주는 지 확인하기 위해, 질화한 시편을 폴리싱한 후 조도를 낮춰 마모 테스트를 진행하였다.

DLC 코팅만 진행한 시편의 경우 0.106 의 평균 마찰계수가 측정되었으며, PN/DLC 시편의 초기 마찰계수는 표면조도에 의해 DLC 코팅층보다 다소 높고 불안정하였으나, 평균 마찰계수는 약 0.07 로 매우 낮은 값을 가졌다. 이를 통해 DLC 공정 전 질화처리를 함으로써 마찰마모 특성이 향상된 것을 확인하였다.

마모손실량 계산 결과에서도 PN/DLC 시편의 경우 접촉 면적이 감소함에 따라 마모손실량이 가장 작은 값을 나타내었다. 또한 상대재에서도 PN/DLC 시편의 볼이 DLC 시편의 볼보다 더 적은 마모손실량을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 질화를 통해 DLC 박막의 밀착력이 향상되어 DLC 박막의 마모 특성 또한 향상된 것으로 판단된다.

3.5 동전위 테스트

Fig. 8는 3.5% NaCl 용액을 이용하여 동전위 실험을 통해 분석된 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 전류밀도는 부식속도에 비례하고 단위면적당 부식속

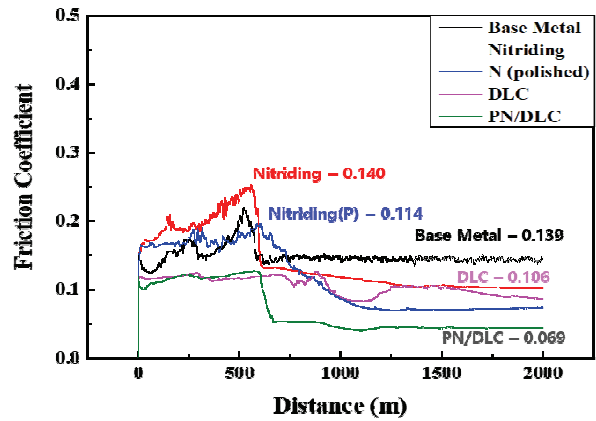


Fig. 6. Coefficient of friction with deposition conditions.

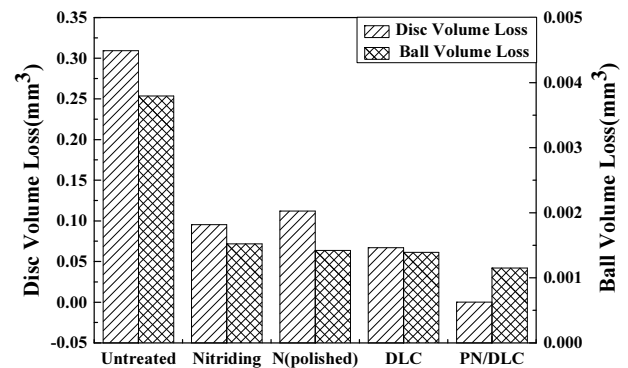


Fig. 7. Wear volume loss with deposition conditions.

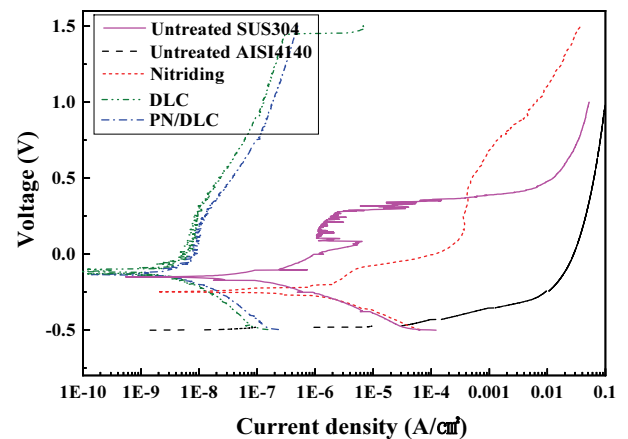


Fig. 8. Polarization curve with deposition conditions.

도는 전류밀도로 표시한다. 따라서 전류밀도가 높을수록 부식이 잘 발생하는 것으로 해석될 수 있다. 즉, 전위가 높을수록, 전류밀도가 낮을수록 부식 저항특성이 향상된다.

AISI 4140 모재의 경우 부식전류밀도 5.0×10^{-1} mA/cm², 부식전위 -502 mV 으로 부식성이 좋지 않은 것을 확인 할 수 있으며 질화처리한 시편은

1.1×10^{-3} mA/cm²의 부식전류밀도, -244 mV의 부식전위를 보임에 따라 내식성이 개선된 것을 확인하였다. 또한 DLC 처리한 시편은 $2 \sim 3.8 \times 10^{-6}$ mA/cm²의 전류밀도, -110~-131 mV의 부식전위를 가지며 부식전류밀도 1.28×10^{-4} mA/cm², 부식전위 -149 mV인 SUS 304 모재와 비교한 결과 부식전위는 30 mV 더 높으며, 부식속도를 의미하는 부식전류밀도는 약 1/100 배 더 느린 것을 알 수 있다. 이를 통해 DLC 박막은 매우 우수한 내식 특성을 가지는 것을 확인하였다. 내식성의 경우에는 모재의 질화 여부에 따라 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

플라즈마 질화 처리 후 DLC 박막을 증착하였을 때 질화층의 유무에 따른 기계적 및 구조적 특성을 비교, 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다. DLC 박막의 경도는 약 1700~1800 Hv로 모재 경도인 400 Hv에 비해 약 4~5 배 증가하는 것을 확인하였다. 모재에 증착된 DLC 박막의 밀착력은 8 N이었으며, 질화처리 후 증착된 DLC 박막은 25 N으로 임계하중이 약 3 배 정도 향상되었다. 이는 질화처리를 통해 모재와 DLC 박막간의 경도 차이를 감소시켜 밀착력이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 질화처리 후 DLC 박막에서 더 우수한 마찰마모 특성을 가지는 것을 확인하였다. 이는 밀착력이 더 우수하기 때문에 마찰계수 0.069로 매우 낮은 값을 가졌으며 마모 테스트에 따른 마모손실량도 감소하였다. 동전위 테스트를 통해 내식성을 분석한 결과 모재의 질화 여부에 상관없이 DLC 코팅을 진행한 시편들에서 매우 우수한 내식성을 가지는 것을 확인하였다.

Acknowledgements

본 연구는 뿌리기술연구개발사업(kitech_EO200017)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 밝힙니다.

References

- [1] J. Robertson, Hard amorphous (diamond-like) carbons, *Prog. Solid State Chem.* 21 (1991) 199-333.
- [2] N. Nelson, R.T. Rakowski, J. Franks, P. Woolliams, P. Weaver, B.J. Jones, The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD, *Surface & Coatings Technology* 254 (2014) 73-78.
- [3] S.D. Lawes, M.E. Fitzpatrick, S.V. Hainsworth, Evaluation of the Tribological Properties of DLC for Engine Applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5427-5437.
- [4] T. Wu, K. Cheng, An investigation on the micro cutting performance of diamond-like carbon coatings using finite element method, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 73 (2014) 1321-1340.
- [5] Y. Sugaya, Y. Motohashi, Development of Shrinkage-Fit Die Coated with Film Possessing Low Friction Coefficient for Compacting Metal Powders, *J. JSTP* 48 (2007) 110-114.
- [6] Won Seok Choi, Jinhee Heo, Ilsub Chung, Byungyou Hong, The effect of RF power on tribological properties of the diamond-like carbon films, *Thin Solid Films* 475 (2005) 287-290.
- [7] G. Capote, G.C. Mastrapa, V.J. Trava-Airoldi, Influence of acetylene precursor diluted with argon on the microstructure and the mechanical and tribological properties of a-C:H films deposited via the modified pulsed-DC PECVD method, *Surface & Coatings Technology* 284 (2015) 145-152.
- [8] S.J. Bull, Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond, *Diam. Relat. Mater.* 4 (1995) 827-836.
- [9] M.M. Morshed, B.P. McNamara, D.C. Cameron, M.S.J. Hashmi, Stress and adhesion in DLC coatings on 316 L stainless steel deposited by a neutral beam source, *J. Mater. Process. Technol.* 141 (1) (2003) 127-131.
- [10] P. Mosaner, M. Bonelli, A. Miotello, Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films: reducing internal stress by thermal annealing, *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 561-565.
- [11] S. Takeuchi, A. Tanji, H. Miyazawa, M. Murakawa, Synthesis of thick DLC film for micromachine components, *Thin Solid Films* 447-448 (2004) 208-211.
- [12] A. Grill, B. Meyerson, V. Patel, *Interface*

- modifications for improving the adhesion of a-C:H films to metals, *J. Mater. Res.* 3(2) (1988) 214-217.
- [13] Y. Jun, J.Y. Choi, K.R. Lee, B.K. Jeong, S.K. Kwon, C.H. Hwang, Application of diamondlike carbon films to spacer tools for electron guns of cathode ray tube (CRT), *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 233-238.
- [14] Q. Zhang, S.F. Yoon, S. Zhgoon, B. Gan, J. Ahn, A. Revkov, A. Rusli, Study of diamond like carbon films on LiNbO₃, *Thin Solid Films* 360 (2000) 274-277.
- [15] F.Cemin, C.D.Boeira, C.A. Figueroa, On the understanding of the silicon-containing adhesion interlayer in DLC deposited on steel, *Tribology International* 94 (2016) 464-469.
- [16] P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like-carbon films by XPS, J. Margot, *Applied Surface Science* 136, 105(1998).
- [17] G.F. Huang, Zhou Lingping, Huang Weiqing, Zhao Lihua, Li Shaolu, Li Deyi, The mechanical performance and anti-corrosion behavior of diamond-like carbon film, *Diamond and Related Materials* 12, 1406 (2003).
- [18] Xingbin Yan, Tao Xu, Gang Chen, Shengrong Yang, Huiwen Liu, Study of structure, tribological properties and growth mechanism of DLC and nitrogen-doped DLC films deposited by electrochemical technique, *Applied Surface Science* 236, 328 (2004).
- [19] A. Akbari, R. Mohammadzadeh, C. Templier, J.P. Riviere, Effect of the initial microstructure on the plasma nitriding behavior of AISI M2 high speed steel, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 4114-4120.
- [20] Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.