

# CAE에 의한 TiN 증착층의 특성 및 마모거동에 관한 연구

송 건\*, 윤의성, 안호석

\* 수원전문대학, 금형설계과  
한국과학기술연구원 Tribology 연구실

## Wear Behaviours and Material Characteristics of TiN Coatings by CAE

Gun Song\*, Eui-Sung Yoon, Hyo-Sok Ahn

\*Suwon Industrial College, Dept. of Mold Design  
Korea Institute of Science and Technology, Tribology Lab.

### 1. 서 론

일반 금속재료로서 표면층이 최적의 tribology적 성질을 갖도록 하기에는 한계점이 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위한 수단으로 bulk material에 그것이 갖지 못하는 tribology적으로 우수한 성질을 그 표면층에 부여하는 기술로 여러가지 방법이 개발되어 왔으며 그 중 대표적인 것이 표면코팅기술이다. 표면 코팅기술중에서도 세라믹코팅기술이 최근에 들어 최고의 관심이 되고 있는데 이는 세라믹재의 특징이 고강도, 고경도, 내산화성 및 내화학적 성질 등 기계 요소가 받는 가혹한 조건에 최적의 내성을 지니기 때문이다. 특히 세라믹재가 갖는 고강도, 고경도의 성질은 마찰, 마모 특성의 향상을 극대화시킬 수 있기 때문에 마찰, 마모가 문제시되는 기계요소에서의 적용전망은 매우 밝으며, 특히 취약한 환경 즉, nuclear industry와 우주산업 등과 같이 재래의 윤활기술이 제대로 적용될 수 없는 분야에 세라믹코팅기술의 응용은 절대적으로 필요하다.

현재 세라믹 재료의 마찰과 마모특성에 대한 연구는 전 세계적으로 비교적 활발히 진행되고 있으나 세라믹 코팅으로서의 세라믹재의 마찰, 마모특성에 대한 연구는 아직 초보단계에 있다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 현재 응용범위를 넓혀가고 있는 TiN을 cathodic arc evaporation(CAE)-기술을 이용하여 모재에 코팅을 하여 그 증착층의 재료적 특성 및 마모특성에 대하여 고찰하였다.

### 2. TiN 증착 및 증착층 특성 분석

#### 2-1. CAE법에 의한 TiN의 증착

보통 주철위에 TiN을 증착시키기 위해 사용한 cathodic arc evaporation 방법은 evaporation에 의해 증착원료(Ti)를 만들어 내고, 진공실 내에

반응기체 ( $N_2$ )를 주입시킨 다음 기판에 (-) 고전압을 걸어 주어 plasma를 형성시킴으로써 Ti와  $N_2$ 와의 반응물질을 기판에 coating되게 하는 방법이다. Chamber내의 압력은 가열시  $1.2 \times 10^{-5}$  Torr를 유지시켜 주었으며 증착할때에는 18.6 mTorr를 유지시켜 주었다. 반응가스로는 99.999%의  $N_2$  gas를 사용하였으며 증착온도는 약  $430^\circ C$ 로 하였다. Substrate power voltage는 가열시에는 (-)1000V로, 증착시에는 (-)250V로 유지시켜 주었으며, Ti cathode와 substrate 사이의 거리는 221mm로 하였고 증착시간은 각각 1시간, 2시간으로 하였다. Substrate로 사용된 보른주철의 조직사진을 Fig.1에, 시편의 증착에 사용된 CAE장치의 개략도를 Fig.2에 나타내었다.

#### 2-2. TiN 증착층의 특성 분석

##### 2-2-1. 증착층의 두께와 표면특성

증착층의 표면형상을 살펴보기 위하여 광학현미경을 이용하였으며, 코팅층의 두께 측정을 위해서는 시편을 cross section으로 절단한 후 주사전자현미경을 이용하였다.

##### 2-2-2. 경도 측정

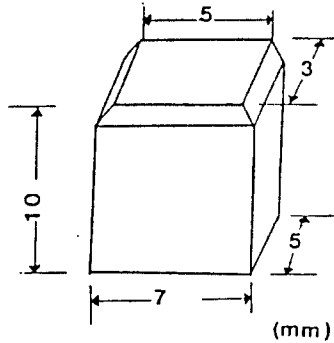
얇은 증착층은 하중에 따라 모재의 영향을 받을 수 있기 때문에 Microvicker's hardness tester를 이용하여 비교적 적은 하중인 10g의 하중으로써 10회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다.

##### 2-2-3. 집합 강도 (adhesion strength) 측정

어떤 종류의 coating이건간에 그 coating이 목적인 바의 역할을 수행하기 위해서는 무엇보다도 우선하여 모재간의 집합력이 우수해야 한다. 이러한 관점에서 coating의 "adhesion strength" 또는 "bonding strength"를 조사하는 것이 필요하며 이의 조사 방법으로는 Heavense에 의하여 처음으로



a) Microstructure (x600)



b) Dimension (mm)

Fig.1. Microstructure and dimension of FC25 cast iron.

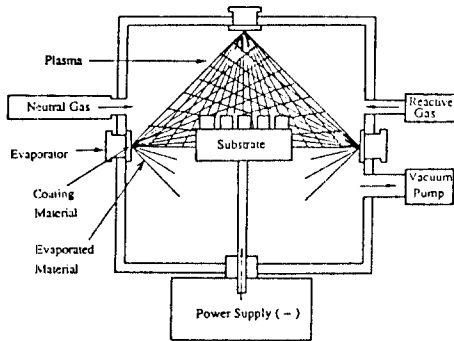


Fig.2. Schematic diagram of CAE coating machine.

제안되고 Benjamin과 Weaver에 의해 도입된 "scratch test"가 세계적으로 널리 이용되고 있는 adhesion strength의 조사방법인데, 본 연구에서도 adhesion strength를 측정하기 위해서 Revetest / Automat Acoustic Emission Scratch Tester를 이용하였으며 이때의 조건으로는 diamond stylus를 1분당 1cm 이동하게 하고 하중은 1분 동안에 0 N에서 100 N까지 계속적으로 증가시키면서 실험 하였다.

### 3. 마모시험

마모시험은 Fig.3에 나타난 바와 같이 마찰면에서 면접촉이 일어날 수 있도록 한 block-on-disc type의 tribo-tester를 이용하였으며, P/C를 이용하여 마모시험 동안의 마찰계수를 연속적으로 측정할 수 있게 하였다. 또한 증착층의 표면거칠기가 서로 다르고 증착층의 표면거칠기는 마찰, 마모특성에 지대한 영향을 미치게 되므로 0.5 $\mu\text{m}$  크기의 다이아몬드 페이스트로 증착층을 연마하여 실험을 행하였으며, 시험조건은 Table 1에 나타난 바와 같다.

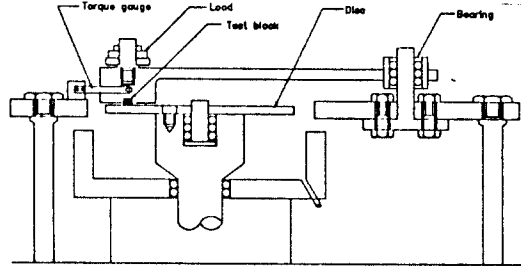


Fig.3. Schematic diagram of block on disc type tribotester.

Table 1. Test conditions of TiN coating.

Film Thickness	1.7 ~ 6.0 $\mu\text{m}$
Linear Velocity	0.24 ~ 0.94 m/sec
Applied Load	1.2 ~ 3.0 Kgf
Environment	Air, Room temp.

### 4. 결과 및 토의

#### 4-1. 증착층의 특성조사 결과

##### 4-1-1. 표면 형태

증착층의 표면형태는 그의 결정성, 결정 입경, 표면조도 등의 구조를 반영하는 것으로 세라믹 코팅의 실용에 실제로는 매우 중요한 인자이다. 보론주철에 증착시킨 TiN의 표면을 광학현미경으로 조사한 결과 증착층의 두께가 두꺼운 것이 좀더 거칠은 표면을 이루고 있었다. 이같은 결과는 표면거칠기 측정으로도 확인할 수 있으며, Talysurf-6 model의 roughness tester로 시험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

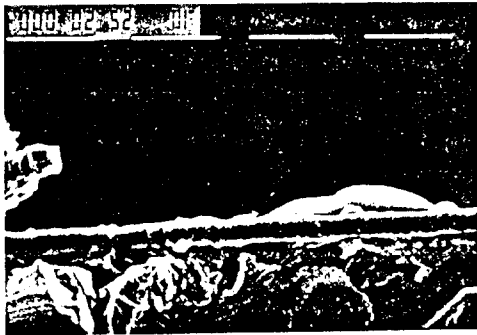
##### 4-1-2. 증착층의 두께

CAE 방법으로 증착시킨 TiN 증착층의 두께를 확인하기 위하여 액체질소속에서 취성파괴를 일으킨 후 SEM으로 단면사진을 찍은 것을 Fig.4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 증착층의 두께는 각각 3, 6 $\mu\text{m}$ 이다. 또한 Fig.5에 나타난 것이 증착층의 TEM 사진으로 결정립의 크기는 약

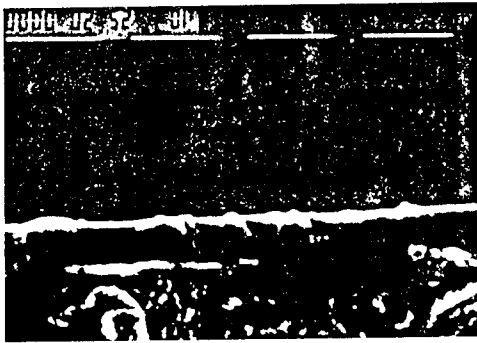
670Å 정도로 나타났으며 SADP(Selected Area Diffraction Pattern)의 분석에 의하면 Fig.6에서 보는바와 같이 TiN만이 형성된 것으로 나타나고 있다.

Table 2. Surface roughness of CAE TiN.

Coating Method	Coating Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Surface Roughness ( $\mu\text{m}$ )	Ra Value after polishing ( $\mu\text{m}$ )
CAE	3.0	0.15	0.035
	6.0	0.25	0.035
Uncoated			0.013



a) CAE TiN 3.0 $\mu\text{m}$



b) CAE TiN 6.0 $\mu\text{m}$

Fig.4. SEM micrographs of cross sectional view of coatings (x1500)

#### 4-1-3. 경도시험 결과

TiN 증착층의 경도값을 10g의 하중으로써 10회 이상 측정하여 그 평균값을 취한 결과를 Table 3에 나타내었다. 증착층의 두께가 두꺼운 것이 더 높은 경도값을 나타내고 있는데 이같은 결과는 증착층이 얇은 경우 모재의 영향이 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4-1-4. 집합강도시험 결과

Table 4에 나타낸 것이 TiN 증착층의 acoustic emission adhesion strength test의 결과이다. 표



Fig.5. TEM microstructure of 6.0 $\mu\text{m}$  TiN coating

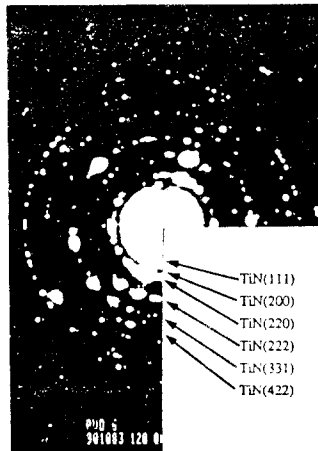


Fig.6. Selected area diffraction pattern of 6.0 $\mu\text{m}$  TiN coating

Table 3. Hardness of CAE TiN

	Coating thickness( $\mu\text{m}$ )	Hardness (Hv10g)
CAE	3.0	2068.0
	6.0	2717.0
Uncoated		(200g) 346.8
Disc		(200g) 700.9

Table 4. Adhesion test results

Coating thickness( $\mu\text{m}$ )	adhesion strength(N)
3.0	7.0
6.0	10.0

에서 알 수 있듯이 상당히 낮은 adhesion strength를 나타내고 있는데, 이같은 결과는 주철 위에 증착된 경우 graphite 위에 증착된 TiN이 변형을 받게되면 기지조직이 이의 변형에 대한 지지 역할을 충분히 해주지 못하게 되므로 graphite 위에 증착된 부위에서 우선적으로 증착층의 파괴가 일어나기 때문에 낮은 adhesion strength를 나타내는 것으로 생각된다. 또한 일반적인 경향과는 달리 두께가 두꺼운 것이 더 큰 adhesion strength를 나타내고 있는데 이같은 결과는 graphite 위에 증착된 부위에서 우선적으로 파괴가 발생하기 때문에 두께가 두껍고 경도값이 큰 경우가 파괴되는데 더 큰 용력이 필요하기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4-2. 마모시험 결과

Fig. 7에 미끄럼 속도를 변화시키며 마모 시험한 결과를 나타내었다. 증착시킨 것과 증착시키지 않은 것과의 비교를 위하여 증착시키지 않은 것의 마모시험도 행하였는데 모든 하중의 조건에서 증착시키지 않은 것은 미끄럼 속도를 증가시킬수록 마모율은 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 본 실험에서 사용된 주철-열처리강의 조합에 있어 마모분이 형성되는 과정이 block과 disc의 미세돌기들의 접촉과 소성변형 그리고 이들이 용착되어 상대면에 붙게 되는 전이부착(metal transfer) 및 파괴에 이르는 일련의 과정을 통하여 일어나는 것으로 생각되며 이같은 일련의 과정은 마찰속도에 상당히 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다. 즉 상대적으로 저속인 0.24m/sec인 경우 두 물체의 상대운동에 의한 마찰열의 발생이 빠른 속도에 비해 적게 되고 이로 인하여 산화피막의 형성이 어렵게 되기 때문에 계속되는 기지조직끼리의 접촉에 의하여 새로운 전이부착물이 형성되고 이들의 파괴에 의한 마모가 계속되기 때문에 증속도인 0.47m/sec보다는 마모율이 높게 나타나고 있으며, 0.47m/sec의 속도에서는 미끄럼 속도의 상승으로 인하여 마찰열의 발생이 많아지고 이로 인하여 산화피막의 형성이 용이하게 되므로 미세돌기들의 용착이 저지됨으로써 전이부착되는 양이 적어지기 때문에 마모율이 감소하는 것으로 생각된다. 또한 0.94m/sec의 가장 빠른 속도에서는 발생하는 마찰열에 의한 표면온도의 상승이 표면의 소성유동용력을 낮게 함으로써 disc의 transversal asperity에 의해 잘려지고 용착되는 양이 많아지기 때문에 가장 큰 마모율을 나타내고 있는 것으로 생각된다.

한편 본 실험에서 이용한 CAE법에 의한 TiN의 증착시에 droplet이 형성되어 이들에 의해서 표면 형상이 매우 거칠게 되고 이들이 disc의 미세돌기들과 기계적인 엇물림(mechanical interlocking)을 이루게 되므로 Fig. 8에 나타난 바와 같이 마찰계수가 높게된다. 이들이 잘려나오는 것을 TiN 증착층에 형성된 전이부착금속과 산화피막을 산세하여 마모면을 관찰한 결과 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 각각 증착시키지 않은 것과 증착시킨

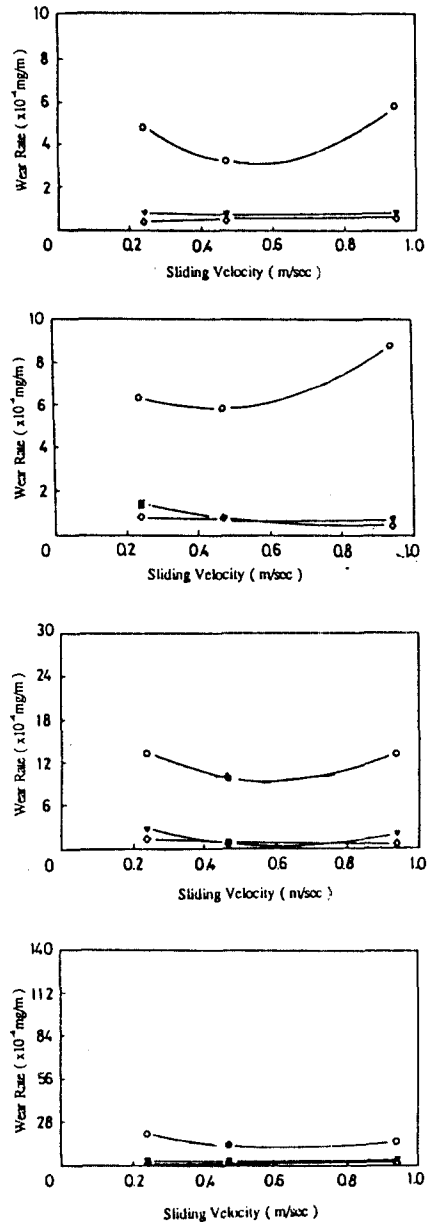


Fig. 7. Variaton of wear rate as a function of sliding velocity ( :uncoated, :CAE TiN 3.0µm, :CAE TiN 6.0µm)

것에 대하여 하중을 변수로 하여 마모시험을 한 결과를 나타낸 것이다. 증착시키지 않은 것은 전반적으로 하중의 증가에 따라 마모율이 증가하는 것으로 나타나고 있으나 TiN을 증착시킨 시편의 경우는 하중의 증가에 따른 마모율의 변화가 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 이같이 상이한 마모율을 나타내는 이유는 증착시키지 않은 시편의 경우는 하중의 증가에 따라 상대 마찰면에 부착되는 전이부착물의 양이 많아지게 되는데 이러

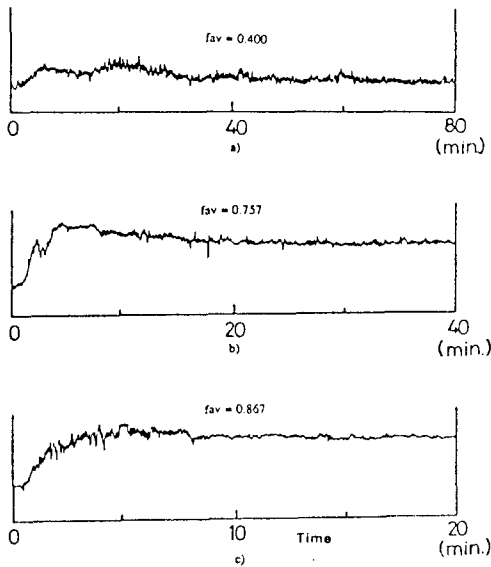


Fig. 8. Variation in friction coefficient with sliding speed. (CAE TiN 6.0  $\mu\text{m}$ , 1.2 Kgf)  
 a) 0.24 m/sec b) 0.47 m/sec c) 0.94 m/sec

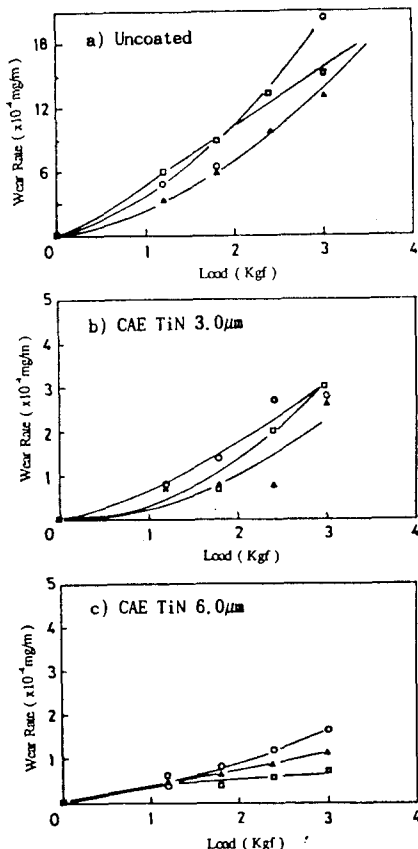


Fig. 9. Variation of wear rate as a function of applied load.

한 전이부착물층은 계속되는 반복응력에 의해 쉽게 마모입자로 탈락되므로 하중의 증가에 따라 마모율이 직선적으로 상승하는 것으로 나타나고 있다. 그러나 TiN을 증착시킨 시편의 경우에 상대금속의 마모면은 마찰열에 의한 산화피막을 형성하고 있는 것이 주로 보이고 있으며 TiN 증착층 자체에도 전이된 steel이 마찰열에 의해 산화되어 산화피막을 형성하게 되고 이렇게 형성된 산화피막은 내마모층의 역할을 수행하게 되므로 이의 마모율이 낮게 나타나고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 10과 Fig. 11은 각각의 시편에 대한 마모시험 결과를 토대로 하여 각 재료의 3차원 마모그림을 그린 것을 보여주고 있다. 앞에서 언급한바와 같이 CAE법에 의한 TiN의 증착은 재료에 훌륭한 내마모성을 부여하지만 Fig. 8에 나타나 있듯이 마찰계수가 매우 크게 나타나고 있으므로 동력계에 있어서 CAE법을 이용하기 위해서는 마찰계수를 떨어뜨리는 연구가 선행되어야 할 것이며, 이는 CAE의 공정중 원료(Ti)의 증발시 불규칙하게 큰 Ti입자가 형성되어 완전히 반응하지 않은채 증착되는 것을 방지하는 것에서 그 해결책을 찾을 수 있을 것으로 생각된다. 증착시키지 않은 것의 마찰계수가 비교적 작게 나타나는 이유는 주철에 함유되어 있는 편상흑연의 고체윤활작용에 의한 것으로 생각된다.

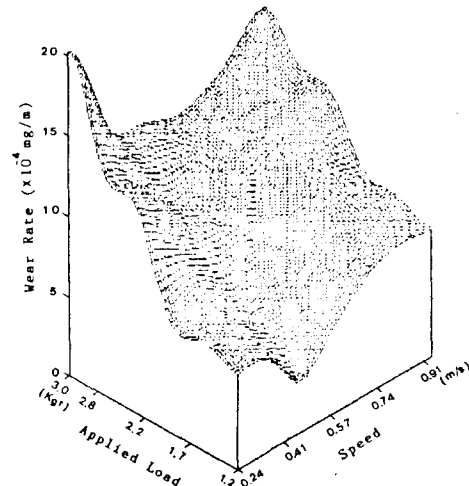
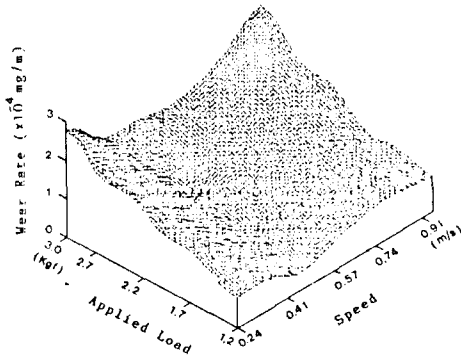


Fig. 10. Three-dimensional wear map of uncoated boron cast iron.

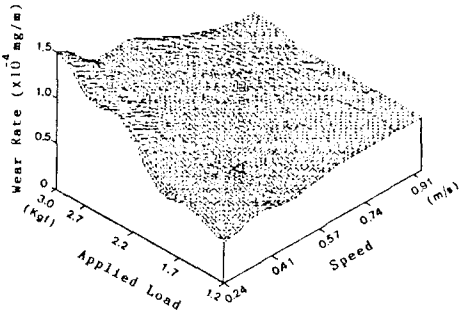
## 5. 결 론

본문주철에 CAE법으로 TiN을 증착시켜 열처리강을 상대금속으로 하여 상온, 무윤활조건에서 하중, 속도를 변화시키며 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

CAE법에 의한 TiN 증착층을 형성시킨 시편은 TiN을 형성시키지 않은 시편보다 마모율이 현저하게 낮았으며, 하중 및 속도의 변화에 따른 마모



a) CAE TiN 3.0µm



b) CAE TiN 6.0µm

Fig.11. Three-dimensional wear map of CAE TiN coating.

a) CAE TiN 3.0 µm    b) CAE TiN 6.0 µm

율의 증가도 적은 것으로 나타나 전반적인 운전 조건하에서 매우 안정한 마모특성을 나타내고 있었으며 증착층이 두꺼운 것이 보다 효과적인 내마모성을 띄고 있으나 증착시 형성된 거칠은 droplet과 disc의 미세돌기간의 기계적인 엇물림 (mechanical interlocking) 때문에 마찰계수가 비교적 크게 나타났다.

TiN 증착층의 마모거동은 disc의 돌기들이 TiN 증착층을 마찰함에 따라 전단응력이 발생하여 균열을 생성시키고 또 마찰력이 발생함에 따라 진행되는 돌기들의 앞쪽에는 압축응력이 뒷쪽에는 인장응력이 작용하게 되며 이들 전단응력 및 인장응력에 의해 균열이 발생한 증착층이 들리게 되며 이들은 뒤따라 오는 돌기들에 의해 쉽게 파괴되는 일련의 과정을 통하여 증착층의 파괴가 발생한다.

#### 참고문헌

1. M.G.Hocking, V.Vasantasree and P.S.Sidky, Metallic & Ceramic Coatings, Longman Scientific & Technical, 1989

2. 안효석 외, "세라믹스 기계요소들의 극한조건 적용을 위한 마찰 마모 메카니즘연구"(1차년도), KIST 연구보고서, 1990
3. O.S.Heavense, J. Phys. Radium, 11 (1950) 355.
4. P.Benjamin and C.Weaver, Proc. R. Soc. London, ser. A, 254 (1960) 177
5. G.M.Hamilton, Proc. Instn. Mech. Engrs Vol. 197C (1983) 5358
6. H.S.Ahn and B.J.Roylance, Surface and Coatings Technology 41 (1990) 1