

아크 이온 플레이팅법으로 증착된 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 분석 및 특성  
 Synthesis and characterization of Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> coatings prepared by arc ion plating

안성규<sup>1</sup>, 윤지환<sup>2</sup>, 김광호<sup>2\*</sup>

- (1) 부산대학교 하이브리드소재 솔루션 국가핵심연구센터
- (2) 부산대학교 재료공학과

**초 록 :** 3성분계 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막은 AIP(Arc Ion Plating) 법에 의해 -25V의 바이어스와 300℃의 분위기에서 스테인리스 스틸 기판 위에 증착시켰다. Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막 안의 탄소(carbon)는 유입가스 비 CH<sub>4</sub>/(CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>)를 변화시키며 합성하였다. 탄소(carbon)가 증가함으로써, Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 미세경도는 TiN 코팅막의 20 GPa로부터 x=0.52에서 최대 약 32 GPa로 측정되었다. 또한, 미세구조는 잔류응력과 관련 있으며 탄소 함량에 따라 평균마찰계수가 크게 감소하였다.

Si 기판의 곡률로부터 얻을 수 있었다. 코팅막의 경도값을 측정하기 위하여 25g 하중에서 Knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였다. 코팅막의 마찰계수와 마모특성은 전형적인 ball-on-disc 장치를 사용하여 측정하였다. 마모실험시 온도는 약 25℃, 습도는 상습(25~30%)에서 행하여 졌으며, 상대재(counterpart material)로는 평균상도가 700Hy0.2인 steel ball을 1N의 수직하중 하에서 0.2 m/s의 sliding speed로 행하였다. SEM(scanning electron microscope)로 sliding 실험후 마모 자국의 조직을 관찰하였다.

1. 서 론

2성분계 TiN과 TiC 코팅막은 높은 경도, 부식성, 내마모성으로 인해 드릴이나 절단 공구로 널리 사용되고 있다<sup>1</sup>. 그러나 TiN 코팅막은 빠르게 발전하는 산업화의 요구에 충족하기에는 비교적 낮은 경도로서 경도나 내마모성 등에서 더욱 뛰어난 성질을 가지는 3성분계 코팅막의 개발이 요구된다. 3성분계 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막은 TiN과 TiC 둘의 좋은 특성이인 마모성과 부식성을 증진시켜 다양한 툴이나 다이에 널리 적용되었다<sup>2</sup>. 최근 AIP(Arc Ion Plating)은 다른 코팅 방법과 비교하여 기판과의 좋은 밀착력, 이온의 높은 운동 에너지와 이온화 에너지 때문에 매우 유용하게 쓰였다<sup>3</sup>. 또한, 다른 증착 기술과 비교하여 경도, 마모성, 부식성이 매우 좋다고 보고되었다. 그럼에도 불구하고 AIP기술은 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막을 여전 적용되지 않았다. 그러므로 AIP 기술으로써 합성과 특성에 관하여 연구를 필요로 한다. 본 연구에서는 AIP 기술을 이용한 3성분계 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 미세구조와 기계적 특성을 연구하고자 한다.

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 탄소(carbon) 함량에 따른 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 X-선 회절 패턴은 TiN 결정이 (111), (200), (220), (311)등의 다양한 결정방향을 보여준다. 코팅막에 탄소(carbon)이 증가할수록 TiN의 회절 피크는 저각 쪽으로 차츰 이동한다. 저각으로 차츰 이동하는 피크의 위치는 TiN 결정격자 안에 탄소(carbon)원자의 결합으로써 질소보다 원자반경이 큰 탄소가 치환되는 solid solution에 의하여 설명된다.

2. 본 론

2.1 실험방법

Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막은 -25V의 바이어스에 300℃에서 유입가스 비 CH<sub>4</sub>/(CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>) 혼합가스 속에 AIP(Arc Ion Plating)방법을 사용하여 스틸 기판 위에 증착하였다. Ti 소스를 이용한 arc cathode gun을 챔버 벽면에 설치되어 있으며, 회전이 가능한 기판 지지대(holder)는 Ti 소스의 정면에 위치하였다. 스테인리스 스틸 기판은 아세톤과 알코올에 각각 20분간 초음파 세척을 하였고, 다시 8 Pa의 Ar 분위기에서 -800V의 bias voltage을 인가하여 10분간 이온세정(ion bombardment)을 하였다. Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 탄소(carbon)함량은 arc current를 60A로 유지하고 CH<sub>4</sub>/(CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>)가스 비율로 조절하였다. 코팅막내의 Ti, C, N의 조성비는 (electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA1600)로 측정하였고, Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 결정성을 확인하기 위하여 CuK<sub>α</sub> 선을 이용한 X-선 회절 분석을 실시하였다. 잔류 응력은 Stone equation을 사용하여 코팅막과

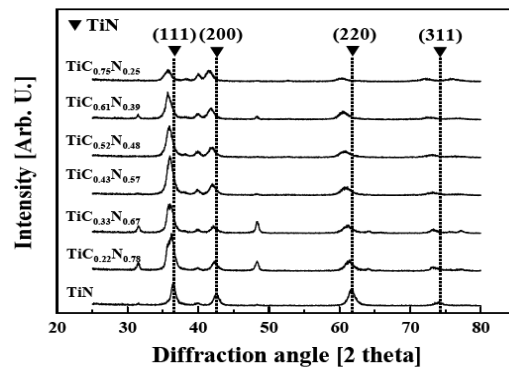


그림 1 . X-ra diffraction patterns of Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> coatings with various carbon contents.

그림 2는 탄소 함량에 따른 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 (111)결정면간 거리를 나타낸다. d<sub>111</sub> 값은 탄소 함량의 증가와 함께 계속적으로 증가 하였다. 이 결과 탄소 원자는 큰 카본원자가 질소원자 대신에 치환되어 TiN 결정격자 속으로 풍부하게 침입됨을 의미한다.

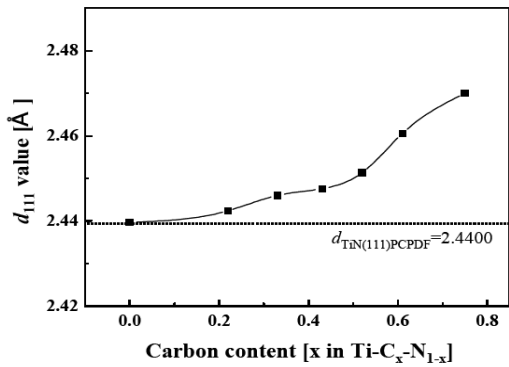


그림 2. Interplanar distance,  $d_{111}$ , of TiN(111) crystal plane with various carbon contents.

그림 3은 탄소에 따른  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막의 잔류응력을 보여준다. 잔류 응력은  $x=0$ 에서  $x=0.52$ 로 탄소량이 더 증가하면 0.8에서 -3.1 GPa까지 변화 하였고 탄소량이 더 증가 하게 되면 다시 되돌아왔다. 이 잔류응력은 압축력이 있었다. 잔류 응력은  $x=0.52$ 일때 최대값을 보여주었고 그것은 경도 값과 함께 얘기할 수 있다.

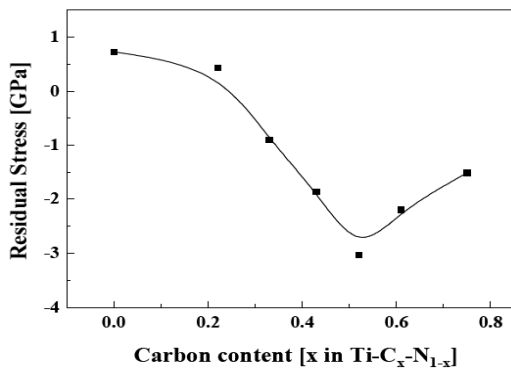


그림 3. Variation of residual stress value of  $Ti-C_x-N_{1-x}$  coatings with various carbon contents.

그림 4는 탄소에 따른 미세경도를 보여준다. 탄소가 증가 함으로 TiN 코팅막의 미세경도는 20 GPa로부터  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막의  $x=0.52$ 에서 최대 32 GPa로 증가하였다. 그 후, 미세경도는 탄소가 더 많이 증가하면 다시 점차적으로 감소하였다. 탄소 증가와 함께 경도의 계속적인 증가는 탄소원자가 질소원자보다 결합가가 적기 때문에 탄소원자가 질소대신 들어가 공유결합의 특성으로 설명할 수 있다. 비교를 위해, CVD 방법에 의한  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막의 자유 응력이 거의 없는 경도는 강한 결합의 증가로 설명되어 지고 TiN에서 TiC 로 탄소의 증가는 변화 없이 증가하였다. 그러나, PVD 방법의 경우 적지 않은 내부결합의 양이 코팅막에 축적되었다. 이 관점에서  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막 안의 탄소 증가와 함께 경도의 변화는 오직 결합 특성을 AIP로 설명할 수 없다. 왜냐하면  $x=0.52$  후에 다시 감소하였기 때문이다. 이결과 PVD 법에 의한  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막의 경도는 합성 코팅의 결합보다 결합 양에 영향을 받았다<sup>4</sup>. 그림 4의 경도는 그림 3의 잔류응력의 절대 값에서 좋은 경향을 발견하였다.  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막에서  $x=0.52$ 에서 32 GPa의 최대 경도값은 -3.1 GPa의 최대 잔류응력 값과 일치하였다. 결합강화에는 PVD 방법에 의해  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막의 최대 강화효과임에 틀림없다고 보

고되었다. 미세구조의 결합은 전이 번식의 장애물로 될 수 있다.

전체적으로 잔류응력은 이 코팅막의 결합의 양과 관련이 있었다.  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막의 경도값은 결합강화와 결합 특성과 함께 설명되었다.

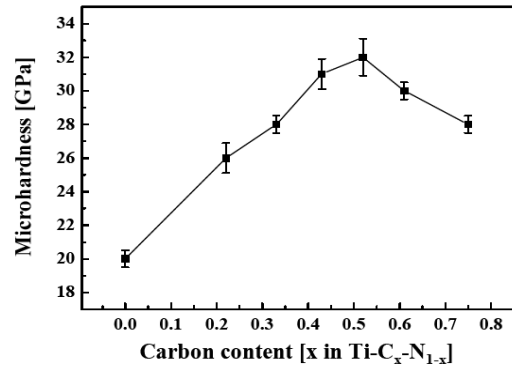


그림 4. Micro-hardness of  $Ti-C_x-N_{1-x}$  coatings as a function of carbon contents.

그림 5는 steel ball과 충돌하여 평균마찰계수를 보여준다. 평균마찰계수는 탄소 증가와 함께 TiN 0.4에서  $Ti-C_x-N_{1-x}$  코팅막의 0.2로 약간 감소하였다. 이런 현상은 carbon rich transfer layer (or amorphous carbon layer) 형성에 의한 것처럼 보이는데 코팅표면과 steel ball 사이의 직접 접촉을 감소시키는 고체 윤활제로써 활동을 한다.

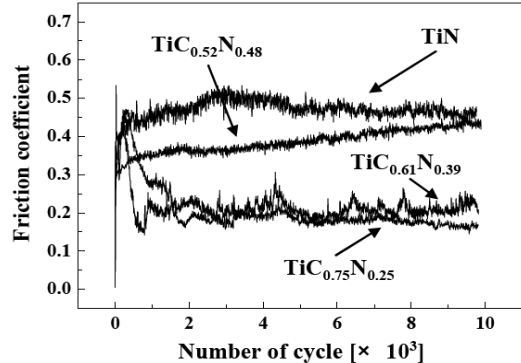


그림 5. The average friction coefficients of  $Ti-C_x-N_{1-x}$  coatings against steel ball.

그림 6은 10,000 cycles의 미끄럼 시험 후에 TiN,  $Ti-C_{0.52}N_{0.48}$ ,  $Ti-C_{0.61}N_{0.39}$ 와  $Ti-C_{0.75}N_{0.25}$  코팅막의 내마모 자국과 단층면의 SEM 형태를 보여준다. 둘의 코팅막과 조직을 비교해보면  $Ti-C_{0.52}N_{0.48}$  코팅막의 마모성이 TiN 코팅막 보다 뛰어난 것을 발견할 수 있었다.  $Ti-C_{0.52}N_{0.48}$  코팅막의 고탄소 이동층은 표면과 steel ball 사이에 좀더 효율적으로 활동을 하였다.

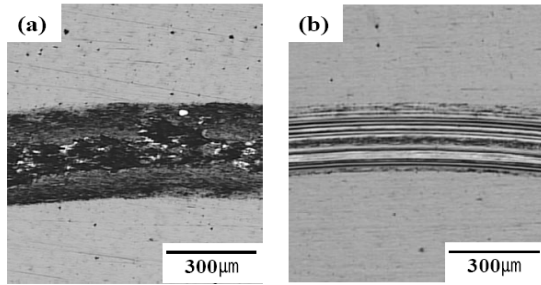


그림 6. SEM morphologies of wear tack of (a)TiN and (b)Ti-C<sub>0.52</sub>-N<sub>0.48</sub> coatings.

### 3. 결 론

3성분계 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막은 AIP(arc ion plating)법에 의해 스테인리스 스틸 모재 위에 증착되었다. 탄소(carbon)원자는 TiN 결정격자 안에 완전 용해되었음을 발견하였다. Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 경도 값은 TiN 코팅막의 20 GPa에서 32 GPa로 급격하게 증가 하였다. 32 GPa의 최대 경도 값은 Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막에 x=0.52의 탄소가 들어갔을 때 얻을 수 있었다. 경도 값은 잔류 응력에 관련이 보이고, 결합 특성과 함께 결합 강화로 주로 설명되었다. 게다가, Ti-C<sub>x</sub>-N<sub>1-x</sub> 코팅막의 평균마찰계수는 탄소 증가와 함께 눈에 띄게 감소하였다.

### 감 사 의 글

본 연구는 과학재단과 과학기술부 국가핵심연구센터NCRC 프로그램의 지원으로 이루어졌습니다.

### 참 고 문 헌

- [1] S. Hongmark, S. Jacobson, and M.Larsson, Wear Vol. 246, p20 (2000)
- [2] E. Ertuerk, O. Knotek, W. Bergmer, H-G. Prengel, Surf. Coat. Technol. Vol.46, p39 (1991)
- [3] J. Musil, J. Vykocil, S. Kadlec, Physics of thin films, in:M.H Fancombe, J.L. Vossen (Eds.), Mechanic and Dielectric Properties, Vol.17, p79 (1993)
- [4] L. Karlsson. L. Hultman, J.-E. Sundgren, Thin Solid Films Vol.371, p167 (2000)