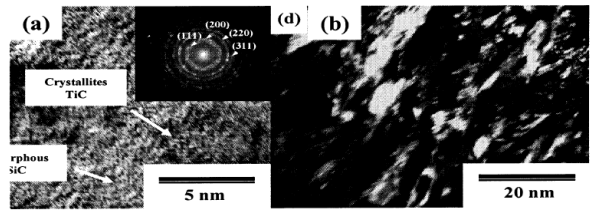


nc-TiC/a-SiC 나노복합체코팅의 기계적 특성 및 미세구조에서 비정질 SiC의 역할
Role of Amorphous Silicon carbide in Microstructure and mechanical Properties of nc-TiC/a-SiC Nanocomposite Coatings Prepared by PECVD

이주희, 김광호*
 부산대학교 재료공학과

초 록 : 3성분계 Ti-Si-C 코팅은 PECVD 기술에 의해 WC-Co 기판에 합성되었다. 이 연구에서 Ti-Si-C코팅에서의 비정질 silicon carbide 상의 효과는 XRD, XPS, TEM에 의해 분석되었다. TiC 결정의 입자크기는 비정질 silicon carbide의 침투 현상 때문에 Si의 함유량이 증가됨에 따라 감소된다. Ti-Si-C 코팅은 5.2%의 Si함유량에서 나노크기의 nc-TiC결정과 비정질 a-SiC로 이루어져 있고 최고 경도 33GPa와 탄성을 330GPa를 각각 보여주고 있다. 이 수치들은 순수한 TiC(21GPa, 260Gpa)보다 눈에 띄게 높아졌다.



<그림1(a)TiC코팅 (b)Ti-Si(5.2%)-C코팅의 TEM 어두운 영역>

1. 서 론

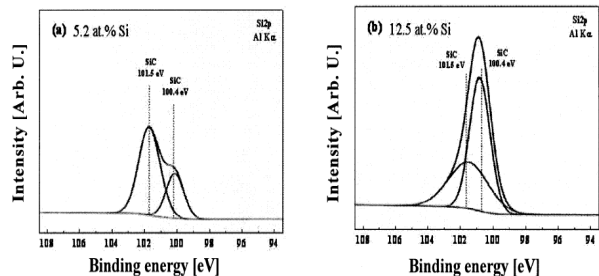
나노 복합체는 높은 경도, 높은 취성, 낮은 마찰계수를 나타냄으로써 큰 관심을 끌고 있다[1]. 전형적인 나노복합체 nc-TiC/a-SiC4 코팅은 40GPa이상의 초경도와 좋은 내마모성을 보인다. 초경도를 나타내는 이유는 입자크기의 치밀화와 내부 상 경계의 증착중 TiN 내부로 Si3N4강한 결합에너지 때문이다[2]. 비정질상의 이러한 역할은 다른 나노크기의 결정과 비정질 코팅계 에서도 나타난다.

Ti-Si-C에서 Si의 결합상태를 보기 위해 두가지의 다른 Si함유량을 보았다. 그림2는 Si 2p결합을 Si함유량 5.2%(그림 2a),12.5%(그림 2b)를 나타낸다. 101.5eV와 110.4eV의 결합에너지에서 SiC 화합물을 볼 수 있다[7]. 이 XPS 결과에서 우리는 5.2%에서 12.5%까지 Si가 증가하면서 SiC화합물이 증가됨을 볼 수 있고 여기서 Ti-Si-C코팅에서 SiC화합물이 주를 이룸을 알 수 있다.

2. 본 론

2.1 실험배경

TiC코팅은 보호층으로 자주 이용되고 약 10여년전에 소개된 이후로 계속 연구되고 절단공구, 베어링, 기계부품등과 같이 널리 응용되고 있다. 하지만 Steel에서 높은 마찰 계수와 낮은 내산화성을 띄고 있다. 이러한 이유로 많은 연구자들이 B와 Si등과 같은 합금 원소를 첨가함으로써 새로운 코팅 재료의 개발에 주력하고 있다. Ti-Si-C계에서, 나노크기의 TiC결정과 SiC비정질로 이루어져 있다. 하지만 Sicjarkdp 따른 미세구조적 평가 연구가 필요하고 이들에 대한 비정질 SiC의 역할이해가 필요하다. 이 연구에서 nc-TiC/a-SiC코팅은 PECVD에 의해 WC-Co기판에 증착되었다. 미세 경도와 미세구조 사이의 관계는 Ti-Si-C코팅계에서 생기는 침투현상때문이고 이에 대해 알아보았다.

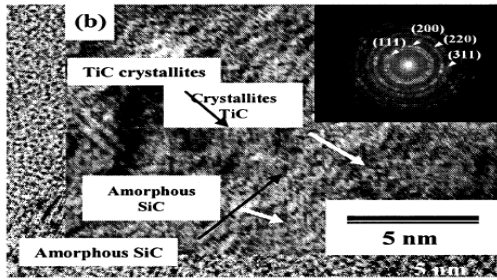


<그림2.Ti-Si-C의 5.2%,12.5%Si함유량의 2p결합에너지>

2.2 결정 크기 및 미세구조

그림1 (a)TiC (b)Ti-Si(5.2%)-C의 어두운 TEM 영역을 보여주고 있다. TiC결정면이 (111)fcc에서 전자굴절고리의 부분에서 이러한 이미지를 얻었다. TiC코팅의 결정크기는 Si가 5.2% 함유된것보다 ~30nm에서 ~50nm 감소 되었다.

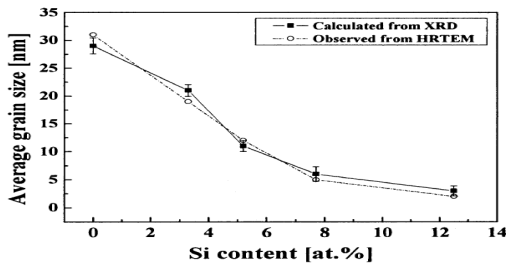
그림3은 Si의 함유량이 5.2%인 HRTEM과 SADP이다. 대비되는 줄무늬에 의해 서로 구분되어 지는 HRTEM과 SADP 이미지와 SADP패턴은 비정질상으로 나뉘어진 나노크기의 결정으로 이루어진 나노복합체 미세구조임을 보여준다. 이 분석들에서 결정과 비정질 상은 각각 TiC와 SiC임을 보여준다. TiC코팅내부의 Si의 결합에서 미세구조적 변화는 이전연구에서 nc-TiN/a-Si3N4과 비슷하게 TiC로 비정질 SiC의 침입현상으로 설명된다[2].



<그림3.HRTEM 단면 이미지와 5.2%의 Si가 함유된 Ti-Si-C의 회절패턴>

그림4는 각각 XPD 데이터와 HRTEM으로부터 계산된 TiC결정의 입자크기 평균을 나타낸 것이다. Si의 함유량이 증가함에 따라 평균입자크기는 -30nm~3nm로 감소되었다. 이러한 경향은 결정을 분리하는 결정내부로 비정질 상의 침입에 의한 것이다[2].

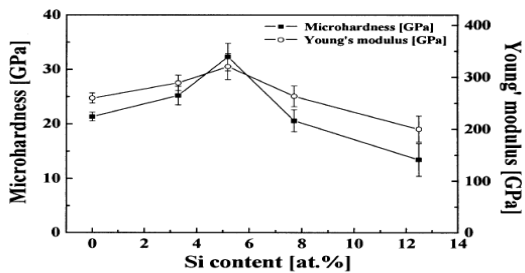
2.3 미세경도 및 영스모듈



<그림4.Si함유량에 따른 TiC결정의 평균 입자크기>

그림5는 다양한 Si의 함유량에 따른 Ti-Si-C코팅의 미세경도값과 영스모듈값이다. Si의 함유량이 증가함에 따라 이 수치들도 급격 증가하다 5.2%에서 각각 33GPa,330GPa 으 로 최대값을 보였다.

nc-TiC/a-SiC코팅은 순수한 TiC코팅(21GPa)에 비해 경도 값이 크게 증가하였다. 이는 입자크기의 조밀화의 Hall-Petch에 의한 입자경계강화와[8] TiC내부로 비정질SiC의 침입에 따른 내부 경계의 에너지 강화 때문이다. 비정질 상이 침입한 입자 경계는 TiC결정상에서 이동하는 것을 막아주고 모양이 변형되는 것을 제한시켜준다. 게다가 TiC의 영향에 의해 비정질 상으로의 깨짐 번짐이 막아진다. 이러한 미세구조적 모양은 Veprek et al에 의해 제안된 나노복합체의 개념으로 보여진다[9]. 비정질 SiC가 두꺼워질때 나노결정과 비정질 상의 이상적 상호작용은 사라진다. 그 결과 나노복합체 구조의 경도는 비정질상 특성에 크게 좌우된다.



<그림5.Si 함유량에 따른 Ti-Si-C코팅의 미세경도와 영스모듈>

3. 결 론

Ti-Si-C 코팅은 WC-Co기판에 TiCl₄,SiH₄,CH₄,Ar,H₂ 기체를 이용한 PECVD 방법으로 증착되었다. Ti-Si-C 코팅은 5.2%의 Si 함유량에서 nc-TiC와 a-SiC로 구성되어 있는 나노복합체의 특징을 나타내었다. TiC 입자크기는 Si함유량이 증가함에 따라 감소하는데 비정질 SiC의 침투현상 때문이다. nc-TiC/a-SiC의 코팅은 33GPa의 경도와 330GPa의 영스모듈을 나타내고 있다. 이러한 수치들은 순수한 TiC보다 눈에 띄게 증가하였다. Ti-Si-C코팅의 강화된 기계적 성질은 입자 경계 강화, 내부상경계의 강한 결합에너지 생성 그리고 Hall-Petch에 의해서이다.

감 사 의 글

본 연구는 한국 과학기술부에서 지원되었습니다.(MOST)

참 고 문 헌

- [1]S.Veprek , S.Reiprich: Thin Solid Film Vol.268(1995),p64
- [2]S.H.Kim, J.K.Kim, and K.H.Kim:Thin Solid Film Vol.420(2002),p360
- [3]P.Karvankova, M.G.J. Vepret-Heijaman, O.Zindulka, A.Bergmaier,S.Veprek:Surf.Coat.Technol., Vol.163-164(2003), p149-156
- [4]A.Cavaleiro and C.Louro:Vacuum Vol.64(2002),p.211.
- [5]E.Martinez, R.Sanjines, O.Banakh, and F.Levy:Thin Solid Film Vol.447(2002),p.332
- [6]D.S Han, P.K.Song ,K.M.Cho, Y.H.Park, K.H.Kim :Surf.Coat.Technol.,Vol.188-189(2004),p.446-451
- [7]J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E. Sobol, K.D.Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc,Minnesota,1995,p216-240
- [8]A.Lasamonie,J.L.Strudel:J.Mater.Sci.Vol.21(1986),p.1837
- [9]S.Veprek : J.Vac.Sci.Technol.Vol.A17(1999),p.2401