

MoN 코팅막의 미세구조와 그 특성 연구 Synthesis and Characterization of MoN coatings by Arc Ion Plating

박지훈, 김광호*
부산대학교, 하이브리드 소재 솔루션 국가 핵심 연구센터

초 록 : MoN 코팅막은 Ar과 N₂가 섞인 가스 상태 안에서 몰리브덴(Mo) 타겟을 사용해서 아크 이온 플레이팅법을 사용하여 stainless steel 표면 위에 증착을 시켰다. MoN 코팅막의 미세 결정 구조의 특징은 X-선 회절 분석(X-ray Diffractometer, Phillips co. X'pert)과 XPS를 사용해서 측정하였다. MoN 코팅막은 순수 Mo 코팅막의 13GPa 보다 높은 25 GPa의 미세경도값을 나타냈으며, 또한 Mo 코팅막에 N의 함량이 증가할수록 마찰계수가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이번 연구에서는 MoN 코팅막에서 질소 함량을 변화 시켜 MoN 코팅막의 미세구조와 그 특성에 대하여 연구하였다.

1. 서 론

현대 기계 산업기술의 발전 추세에 따라 제품생산과 밀접한 관계가 있는 절삭공구 금형, 기계부품들의 성능향상에 대한 요구가 증대되고 있다. 엔드밀, 드릴, 금형 등의 각종 모재에 성능의 향상 및 수명의 연장을 위해 질화물계의 세라믹 코팅막이 채택되어 널리 사용되어지고 있다. MoN 코팅막은 CrN, TiN계 코팅막과 비교하여 고인성, 고경도, 낮은 마찰계수, 우수한 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있었어 여러 분야에서 주목을 받고 있다[1]. MoN계 코팅막은 기존의 강재나 초경합금 재질에 비해서 높은 경도 및 낮은 마찰계수를 가지며, 화학적 안정성이 우수하기 때문에 공구코팅재료로 많이 주목을 받고 있다. 최근 기계가공 기술은 생산능률을 향상시키기 위해 건식 고속가공의 방향으로 나아가고 있는 추세이다. 건식 고속가공을 효과적으로 수행하기 위해서는 코팅막 재료가 가공 중 발생하는 고온(가공 중 800°C이상)에서도 견디는 우수한 내산화성을 지녀야함은 물론 내마모, 내충격 특성 등의 기계적 성질이 우수한 코팅막 재료가 요구된다[2-5].

일반적으로 코팅막이 기계부품에 적용되어질 때, 코팅제품의 수명은 박막의 기계적 특성에 좌우된다. 지금까지 TiN 또는 CrN계는 다년간 여러 분야에서 수없이 연구되어 왔다. 그러나 MoN계 코팅막의 연구는 아직 미흡한 상태이다. 또한 TiN 또는 CrN계와 같이 MoN 코팅막의 전반적인 연구가 거의 되고 있지 않는 실정이다[6-10].

따라서 본연구는 AIP법으로 MoN 코팅막을 stainless steel 모재위에 코팅하여, 절삭공구로의 응용을 위한 경도형상들을 위한 체계적 연구와 내마모에 대한 연구를 수행하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

MoN 코팅막을 합성하기 위하여 공정가스 아르곤(Ar)과

반은가스 질소(N₂)를 유입시키고 챔버 벽면에 몰리브덴(Mo) 아크타겟을 장착하고 질소 가스량을 조절하여 다양한 질소 함량을 가지는 MoN 코팅막을 합성하였다. 코팅막을 합성하기전 전처리로 아세톤과 에탄올을 사용해서 초음파세척기로 세척을 하였으며 자세한 코팅막의 증착 조건은 표 1.에 나타내었다.

표 1. MoN 코팅막 증착의 시험 조건

Base pressure	6.6×10 ⁻³ Pa
Working pressure	1.8×10 ⁻¹ Pa
Deposition source	Arc source
	Mo (99.99%)
Arc current	70A
Substrate	Stainless steel
Substrate temperature	300°C
Substrate bias voltage	-25V
Deposition time	60min
Rotational velocity of substrate	25rpm

코팅막의 두께는 단차 두께측정기(a-step)를 사용하여 측정 하였다. 박막의 조성, 정량적인 성분분석은 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, Shimadzu, EPMA-1600)를 사용하였다. 증착된 MoN 코팅막의 결정구조 및 우선 성장 방향을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석(X-ray Diffractometer, Phillips Co., X'pert)을 행하였다. 이때 사용한 X-선은 Cu-Kα선을 이용하였고 X-선발생기와 시편의 각도는 2°를 유지하여 저각으로 X-선 분석을 하였다. 코팅막의 미소 경도는 Berkovich indenter를 장착한 미소 Vickers 경도기(Akashi, MZI)를 사용하였다. 이번 연구에서 MoN 박막의 평균 마찰 계수를 측정하기 위해 Ball-on-disk 형태의 장치를 이용하여 측정하였다. 마모 상태로서 직경 6 mm의 steel ball을 사용하여 1N의 수직하중 하에서 향하였다. 코팅막의 마찰계수 실험은 J&L Tech, Scratch test JLST022기기를 사용하였다. 스크래치는 하중이 실린 반경 200μm의 구형 다이아몬드 팁이 1N/s의 속도로 0에서 70N의 하중범위로 변하면 고정되어있는 테이블은 0.2mm/s의 속도로 이동한다.

2.2 실험결과 및 고찰

그림. 1은 Mo arc current를 70A로 고정하고 질소 가스량을 변화시킴에 따라 MoN 코팅막내의 질소 함량의 변화에 따른 Mo 함유량의 변화를 나타낸 그래프이다. 질소를 첨가 하지 않은 순수 Mo코팅막 속에 질소량이 증가 할수록 상대적으로 MoN 코팅막속의 Mo 함유량이 감소 하는 현상을 보였다. 이것은 질소 함유량이 코팅막내에 증가함

에 따라 Mo 원자와 질소원자와의 순차적으로 결합이 발생하여 코팅막내의 질소함량과 Mo함량의 변화가 반비례적으로 나타난다고 보여 진다.

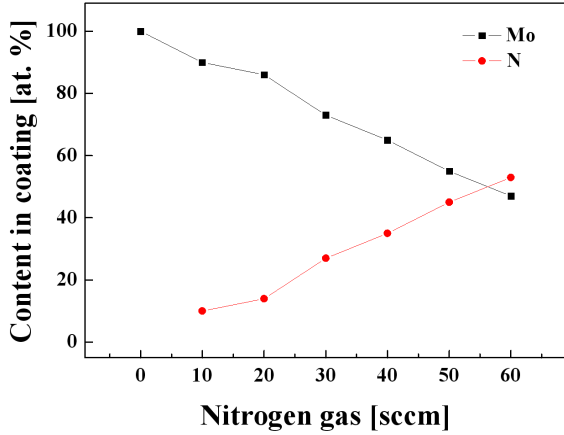


그림. 1. 질소 가스량 변화에 따른 MoN코팅막내의 함량 변화

그림 2는 질소함량에 따른 MoN 코팅막의 XRD 패턴들을 나타낸다. 순수한 Mo 코팅막에서는 Mo(110)의 우선배양성과 미세한 세기의 (200), (211)의 다배양성을 갖는 체심입방구조(b,c,c)의 회절패턴을 보였다. 그러나, 점차 Mo 코팅막내의 질소의 함량이 어느 정도 증가할 때까지 점차 피크의 세기(Intensit)와 폭이 퍼짐(broaden)현상을 나타내면서 multiple 피크의 형상을 나타낸다. 이러한 현상은 코팅막내의 질소함량이 27 at.%부터 코팅막이 (111), (200), (220), (311) 다배양성 회절면을 갖는 면심입방구조(f.c.c) Y-Mo₂N의 결정상을 나타낸다. 그리고 XRD 회절패턴에서 코팅막내의 질소의 함량을 증가함에 따라 Y-Mo₂N의 결정상이 미세하게 low angle 쪽으로 shift되는 현상이 발견되었고, 이러한 현상은 코팅막내에 질소의 함량이 증가함에 따라 격자의 크기의 증가에 의해 변화됨을 알수 있다.

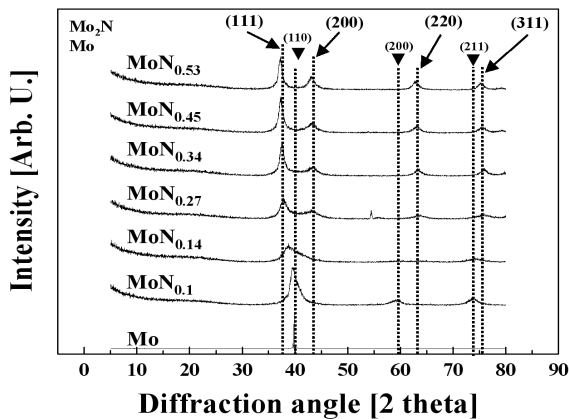


그림.2 질소 함량변화에 따른 MoN박막의 X-ra 회절 변화 그래프

MoN 코팅막의 결합 특성을 조사하기 위하여 각각 다른 질소함량의 코팅막에 XPS 분석을 수행하였다. 그림. 3은 다양한 질소함량을 가진 MoN 코팅막으로부터 Mo 3d와 N1s의 전자결합에너지의 XPS spectra를 보여준다. 코팅막내의 질소의 함량이 증가함에 따라 Mo 3d_{3/2}, Mo 3d_{5/2}, Mo 3p_{3/2}의 피크는 바인딩에너지가 높은 쪽으로 이동하는

반면, n 1s 피크는 낮은 바인딩에너지대로 이동하였다. 이러한 현상은 질화과정 중에 Y-Mo₂N 격자내의 octahedral site에 침입하는 질소원자의 양이 증가함에 따라 Mo에서 질소로의 전하이동에 의해 발생된다.

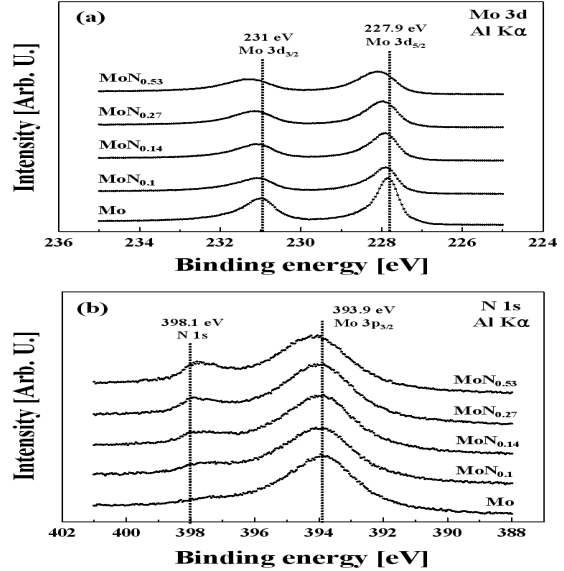


그림.3. MoN 코팅의 (a)Mo3d 와(b) N 1s XPS로 본 결합에너지

그림. 4는 MoN 코팅막의 누프 미소 경도(Knoop microhardness) 값을 나타낸다. MoN 코팅막은 질소함량이 53 at.% 일 때 최대 경도값인 약 25 GPa의 경도값을 나타내며, 순수 Mo 코팅막에 질소함량을 증가시킴으로써 그림. 3에서의 XPS spectra에서와 같이 Mo-N bond의 양이 증가하여 Mo의 격자내의 질소 원자 순차적으로 침입고용 하여 계속적으로 경도가 증가하는 경향을 보인다.

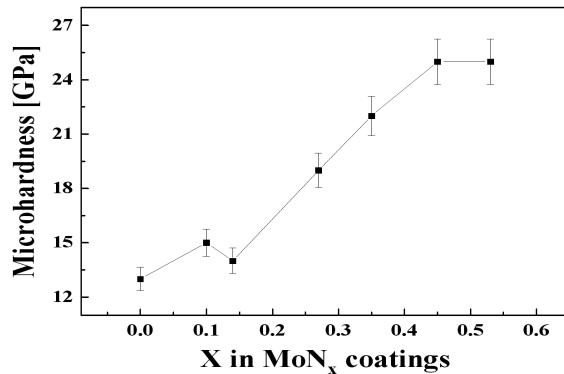


그림.4 MoN 코팅의 질소함량 변화에 따른 경도값변화 그래프

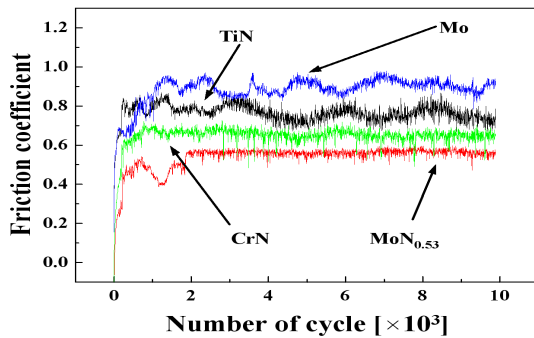


그림. 5 Mo, CrN, TiN, 과 MoN_{0.53}코팅막의 평균 마찰계수

그림. 5은 Mo, TiN, CrN, MoN 코팅막의 시편들을 steel ball을 상용하여 마모시험을 행한 후 평균마찰계수(Friction coefficient)를 나타낸다. 평균마찰계수가 0.9인 순수 Mo 코팅막에 비해 MoN_{0.53} 코팅막의 평균마찰계수는 0.57로써 질소의 증가에 따른 마모거동이 향상되었다. 또한 일반적으로 보고되고 있는 TiN, CrN 보다 더욱 향상된 마모거동을 보이는 것으로 나타난다.

3. 결 론

본 연구는 AIP방법을 사용하여 stainless steel 기판위에 MoN 코팅막의 증착을 합성하였으며, 코팅막내의 질소(nitrogen)함량을 변화시켜 MoN 코팅막의 미세구조 및 그 특성에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 순수 Mo 코팅막에서는 Mo(110)의 우선배양성과 미세한 세기의(200), (211)의 다배양성을 갖는 체심입방구조(b.c.c)의 회절패턴을 보였으며, 어느 정도 질소함량(27 at.%) 이후로는 (111), (9200), (220), (311) 다배양성 회절면을 갖는 면심입방구조(f.c.c) Y-Mo₂N의 결정상을 나타낸다.

2) XPS분석에서 코팅막내의 질소의 함량이 증가함에 따라 N 1s 의 피크가 398.1 eV에서 나타났으며, 이는 코팅막내에 고용되어 질소원자의 양이 증가 하여 Mo-N bond의 양이 증가하는 것을 의미한다.

3) MoN 코팅막은 질소함량이 증가할수록 코팅막의 미세구조 또한 일정하게 증가하는 경향을 나타내었다. XPS spectra에서와 같이 Mo-N bond의 양이 증가하여 Mo의 격자내에 질소원자가 순차적으로 침입고용하여 질소함량이 53 at.%일 때 최대 경도값인 약 25 GPa의 경도값을 나타내었다.

4) MoN 코팅막은 순수 Mo 코팅막보다 평균마찰계수가 감소하는 현상을 나타냈으며, 또한 MoN 코팅막은 기존의 TiN, CrN 코팅막보다도 더 좋은 마모거동을 보였다.

참 고 문 헌

1. T.Cselle and A. barimani, Suf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712.
2. M. Wittmer, J. Noser, H.Melchior, J. Appl. Phys., 52 (1981) 6659.
3. H. Ichimura and A.Kawana, J. Mater. Res., 8 (1993) 1093.