

하이브리드 코팅시스템을 이용한 Cr-Mo-Si-N
코팅의 합성 및 기계적 특성
Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-Si-N coatings
by a hybrid coating system

윤지환, 안성규, 이주희, 김광호
부산대학교, 재료공학과

초 록 : Cr-Mo-Si-N 코팅막은 AISI D2 모재와 Si 모재위에 Ar/N₂ 혼합기체를 사용하여 AIP (arc ion plating) 방법과 마그네트론 스퍼터링 (DC magnetron sputtering) 방법을 결합시킨 하이브리드 코팅시스템을 이용하여, 증착하였다. XRD, HRTEM, XPS 등의 분석장비를 이용하여 Cr-Mo-Si-N 코팅의 미세구조를 관찰하였다. Cr-Mo-Si-N 코팅의 경도는 Si함량이 12.1 at.%에서 약 50 GPa의 최고치를 나타냈으며, 평균 마찰계수는 Si 함량이 증가할수록 감소하였다.

1. 서 론

CrN 코팅막은 다양한 코팅공정 (sputtering, cathode arc ion plating, ion beam plating)에 의하여 합성되어져 왔으며, 다양한 공구와 금형에 적용되어 왔다^{1,2}. 게다가 CrN 코팅은 낮은 응력과 상대적으로 두꺼운 두께에서 우수한 밀착력을 가지고, 고온에서 우수한 내마모 특성을 가지고 있다. 최근에는 CrN 코팅막에 Ti, Al, Si, Mo, C, B, Ta, Nb, Ni 등을 첨가한 Cr-X-N 3성분계 코팅막의 연구가 활발히 진행되어, 내산화, 내마모, 및 기계적 특성의 향상에 대한 보고를 하고 있다. 그 중에서 Cr-Mo-N 코팅막은 CrN 코팅막과 비교하여 우수한 내마모성과 30 GPa 이상의 높은 경도값을 가지는 특성을 보였다.³

한편 Cr-Si-N 코팅막은 나노복합체 특성으로 인하여 고경도를 가지고 있으며, 고온 내산화성도 우수한 것으로 알려져 있다.⁴

본 연구의 목적은 AIP (arc ion plating) 방법과 마그네트론 스퍼터링 (DC magnetron sputtering) 방법이 결합된 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 Cr-Mo-N과 Cr-Si-N 코팅막의 강화기구를 복합적인 개념의 Cr-Mo-Si-N 코팅막을 설계, 합성하고, 얻어진 나노복합체의 Si 조성에 따른 미세구조, 결정성, 화학적 결합상태 및 기계적 특성을 조사하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험방법

Cr-Mo-Si-N 코팅막은 AISI D2 모재와 Si 모재 위에 Ar/N₂ 혼합기체를 사용하여 AIP (arc ion plating) 방법과 마그네트론 스퍼터링 (DC magnetron sputtering) 방법을 결합시킨 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 증착하였다. Cr₃Mo 소스의 arc cathode gun과 Si소스의 DC sputter gun은 챔버의 각 벽면에 설치되었고, 두개의 gun 사이에 회전이 가능한 수직시편 지지대를 설치하였다. 직경이 20mm 이고 두께가 3mm 인 disk 형태로 제작된 AISI D2 를 모재로 사용하였고, 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정시켰으며, 증착 전 다시 bias -600V 로 32 Pa의 Ar 분위기에서 15분간 이온 세정 (ion bombardment)을 시행하여 코팅막 형성을 위한 시편들을 전처리하였다. Ar

(99.999%) 가스는 sputter울을 증대시키기 위해서 sputter 타겟 근처로 직접 유입하였고, 반응성 가스인 질소 (99.999%)의 혼합된 가스는 시편지지대 근처로 유입하였다. 본 하이브리드 코팅시스템을 사용한 Cr-Mo-Si-N 박막 합성은의 증착조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. 공정변수와 실험범위

공정변수	실험범위	단위
Base pressure	6.3×10^{-3}	Pa
Working pressure	1.8×10^{-1}	Pa
working gas ratio	2:1	N ₂ /Ar
Substrate temperature	300	°C
Substrate Bias Voltage	-50	V
Arc current	55	A
Sputter current	0~1.4	A
Deposition time	60	min

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 Si 함량에 따른 Cr-Mo-N 코팅막과 Cr-Mo-Si-N 코팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. Cr-Mo-Si-N의 회절패턴은 결정이 (111), (200), (220), (311) 등의 다배향성으로 성장했음을 나타내고 있다. 코팅막에 Si 가 첨가될수록 피크강도는 점차 감소하였고, Si 함량이 16.9 at.% 일 때 피크의 존재는 확인할 수 없었다. 또한 피크들은 Si 함량이 증가함에 따라 퍼짐 현상을 나타내었다. 일반적으로 XRD 피크의 퍼짐 현상은 결정격자 내에서 증가된 잔류응력 또는 결정입자의 크기의 감소 때문에 일어난다고 알려져 있다.

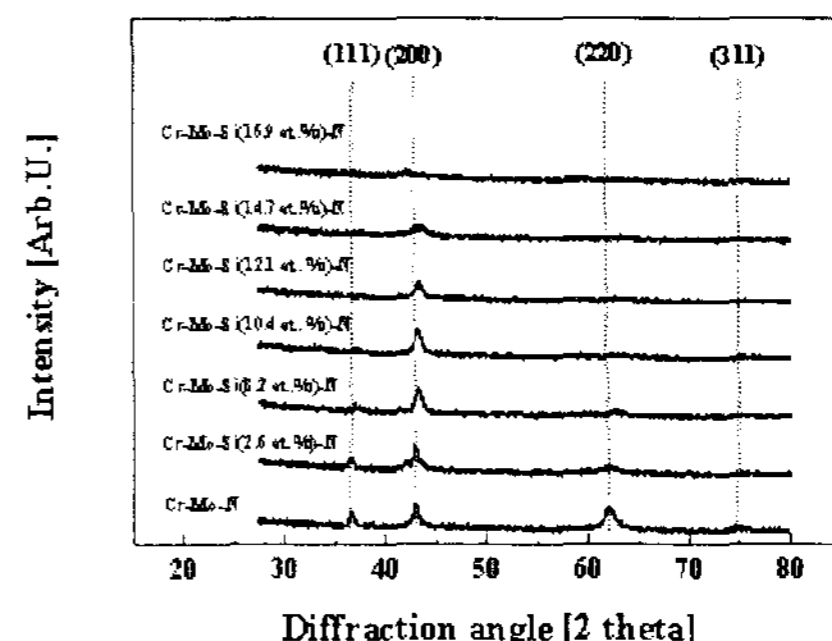


그림 1. X-ray diffraction patterns of Cr-Mo-N and Cr-Mo-Si-N coatings with various si contents.

그림 2는 Si 함량에 따른 Cr-Mo-Si-N 코팅막 내에서의 Si 2p 결합에너지를 보여준다. Si₃N₄의 결합에너지와 일치하는 결합에너지 피크가 101.8 eV에서 나타나기 시작했으며, Si 함량이 증가함에 따라 Si₃N₄의 피크가 증가하였다.

XPS와 그림 2의 XRD에서 코팅막내에서 결정질 Cr-Mo-N과 비정질 Si₃N₄를 나타내었다. 그림 2에서 Si 함량이 8.2 at.% 이상으로 증가하면 Si₃N₄ 피크와 함께 free Si 결합에너지와 일치하는 free Si가 관찰되었다. 일반적으로 free Si는 Si source와 비교하여 nitrogen source가 부족할 때 나타난다.⁵

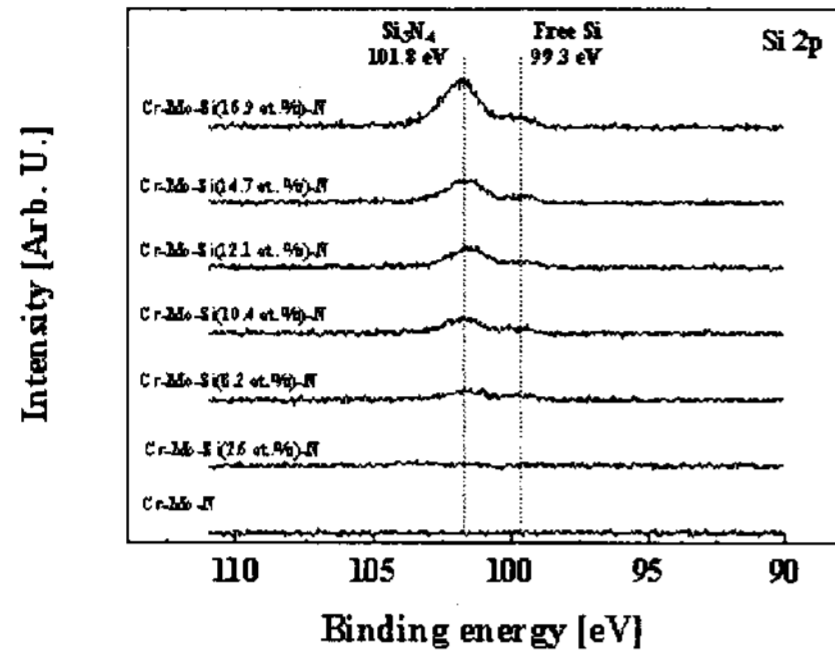


그림 2. Binding energies of Si 2p for the Cr-Mo-Si-N coatings with various Si content.

Cr-Mo-Si-N 코팅막의 미세구조를 관찰하기 위해 TEM 측정을 행하였다. 그림 3은 Si 12.1 at.% 함량을 가지는 Cr-Mo-Si-N 코팅막의 미세구조에 대한 고분해능 TEM 사진과 전자회절패턴을 나타내었다. Si 함량이 12.1 at.%에서의 Cr-Mo-Si-N 코팅막은 비정질상으로 둘러싸인 나노결정체로 구성된 복합체임을 알 수 있다. 또한 수 나노미터 크기의 미세한 결정이 비정질 매트릭스에 비교적 균일하게 잘 분포되어 있는 나노복합체를 보인다.

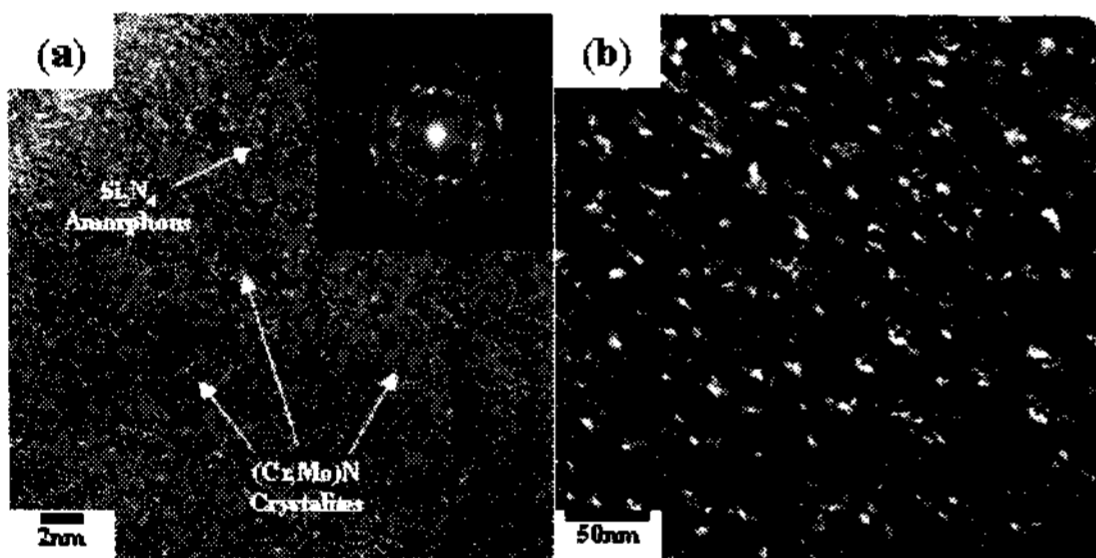


그림 3. Cross-sectional HRTEM images, SADP (selected area diffraction patterns), and dark-field TEM images for Cr-Mo-Si(12.1 at.%)-N coating.

그림 4는 누프 미소 경도계를 사용하여 Si 함량에 따른 Cr-Mo-Si-N 코팅막의 microhardness를 보여준다. Si 함량이 12.1 at.%에서 최대 경도치인 약 50GPa의 고경도를 나타내었고, 그 이상의 첨가량에 대해서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Cr-Mo-Si-N 코팅막의 경도가 Si 함유량의 변화에 크게 의존함을 알 수 있다.

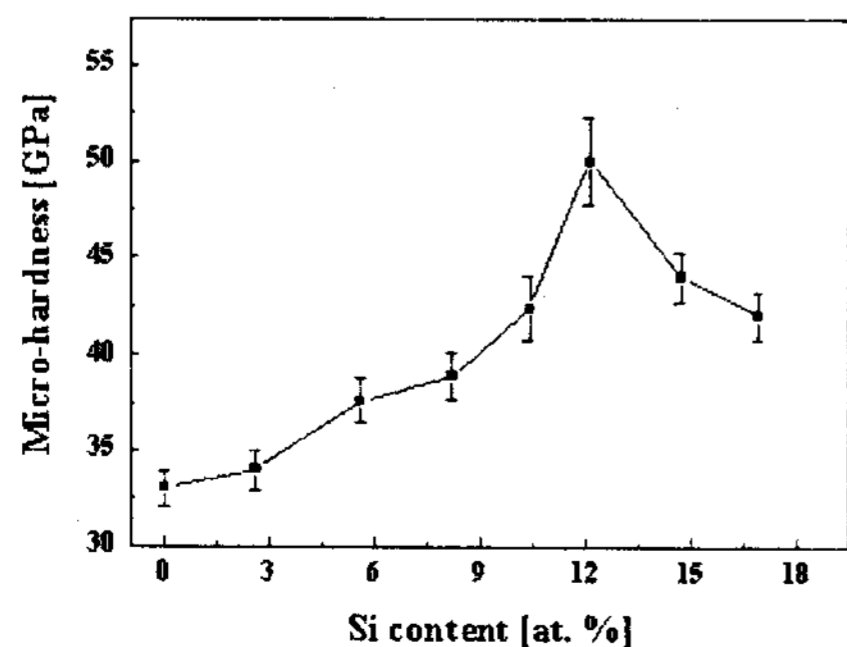


그림 4. Microhardness of Cr-Mo-Si-N coatings as a function of Si content.

그림 5는 상대재로 steel ball을 사용하여 Si 함량에 따른 Cr-Mo-N과 Cr-Mo-Si-N 코팅막의 평균 마찰계수를 보여준다. Si 함량이 증가할수록 평균 마찰계수는 0.49에서 0.30까지 감소하였다. 이는 코팅막내의 비정질상 Si₃N₄와 H₂O가 반응하여 SiO₂, Si(OH)₂와 같은 자기윤활막을 형성하여 마찰계수를 감소시켰기 때문이다.⁶

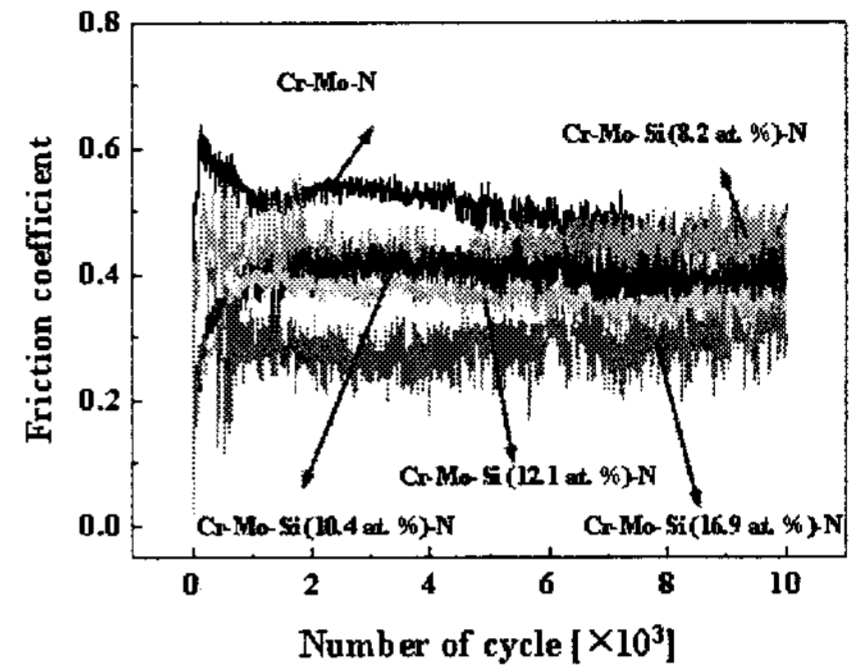


그림 5. Friction coefficients of Cr-Mo-Si-N coatings with Si contents.

3. 결 론

AIP 방법과 DC magnetron sputtering 방법을 결합시킨 하이브리드 코팅 시스템을 사용하여 AISI D2 모재와 Si 모재위에 Si 함량을 변화시킨 Cr-Mo-Si-N 코팅막을 합성하였다. XRD, XPS, HRTEM 등의 분석 결과로부터, Cr-Mo-Si-N 코팅막은 고용체 나노크기의 Cr-Mo-N 결정상과 비정질상 Si₃N₄의 나노복합체로 이루어 졌음을 알 수 있었다. Si 함량이 12.1 at.% 정도일 때 최고경도 값을 보였다. 게다가, Cr-Mo-Si-N 코팅막의 평균 마찰계수는 Si 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 거동은 비정질상의 증가로 인한 부드러운 표면과 SiO₂와 Si(OH)₂와 같은 자기윤활막의 형성에 의해 설명된다.

감 사 의 글

본 연구는 과학재단과 과학기술부 국가핵심연구센터 NCRC 프로그램 (R15-2006-022-01002-0)의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] C. Reibold, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthew, Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. Vol.115, 222, (1999)
- [2] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Improvement of the corrosion resistance of CrN coated by an interlayer, Surf. Coat. Technol. 107, 183, (1998)
- [3] Kwang Ho Kim, Eun Young Choi, Seung Gyun Hong, Bong Gyu Park, Jae Hong Yoon, Jeong Hae Yong, Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-N coatings by a hybrid coating system, Surf. Coat. Technol. 201, 4068, (2006)
- [4] D. Mercs, N. Bonasso, S. Naamane, Jean-Michel Bordes, C. Coddet, Mechanical and tribological properties of Cr-N and Cr-Si-N coatings reactively sputter deposited, Surf. Coat. Technol. 200, 403, (2005)
- [5] J.B. Choi, K. Cho, M.-H. Lee, K.H. Kim, Effect of Si content and free Si on oxidation behavior of Ti-Si-N coating layers, Thin Solid Films 447-448, 365, (2004)
- [6] J. Takadom, H. Houmid-Bennani, D. Mairey, The wear Characteristics of Silicon Nitride, J. Eur. Ceram. Soc. 18, 553, (1998)