

하이브리드 공정을 이용한 Cr-Mo-Si-N 코팅의 합성 및 기계적 성질

Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-Si-N coatings by a hybrid coating system

이정두¹, 김광호^{1*}
(1) 부산대학교, 재료공학과

초 록: 4성분계 Cr-MO-Si-N코팅은 하이브리드 시스템에 아르곤, 질소 가스를 주입하여 스테인리스 기판과 실리콘 웨이퍼에 증착시킨다 XRD, XPS, HRTEM을 이용해 Cr-MO-Si-N코팅의 성분을 분석하고 Si의 함량이 12.1at.%일때 50GPa의 강도가 나오고 이것은 33GPa의 강도Cr-MO-N코팅보다 크게 향상된 것이다

1. 서 론

CrN 코팅막은 다양한 코팅공정에 의해 합성되어 왔으며, 합성공정에 따른 코팅막의 미세구조 및 기계적 특성, 내마모 특성, 내산화 특성에 관한 광범위한 연구가 이루어졌고 상용화 되었다 최근에는 CrN 코팅막에 Al, C, Ti, B 등을 첨가하여 3성분계 코팅막의 연구가 활발히 진행되어 내산화, 내마모 및 기계적 특성의 향상에 대한 보고를 하고 있다 본 연구의 목적은 높은 이온화율과 복잡한 형상의 모재에도 표면 도포성 및 균일성을 나타내는 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 Cr-Mo-N과 Cr-Si-N 코팅막의 강화도규 및 장점을 복합시킨 새로운 다성분계 Cr-Mo-Si-N 코팅막을 설계하고 합성하고 얻어진 코팅막의 Si조성에 따른 미세구조 결정성, 화학적 결합상태 및 기계적 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 증착

4성분계 Cr-MO-Si-N 코팅은 하이브리드 시스템에 아르곤, 질소 가스를 주입하여 스테인리스 기판과 실리콘 웨이퍼에 증착시킨다 아크 건에 Cr₃Mo(99.99%) 타겟, 스퍼터 건에는 Si(99.99%)타겟을 사용한다. Ar(99.999%)과 N₂(99.999%)를 챔버안에 주입한다. 기판의 크기는 20mm의 지름과 3cm의 두께이고, 초음파 세척기를 이용해 알코올과 아세톤에서 각각 20분간 세척한다. 증착 조건은 표에 나타나 있다

Base pressure	6.3 × 10 ⁻³ Pa
Working pressure	1.8 × 10 ⁻¹ Pa
Working gas ratio	N ₂ /Ar=2:1
Ion Bom. Bias Voltage	-600 V
Substrate temperature	300 °C
Substrate bias voltage	-50 V
Arc current for Cr ₃ Mo source	55 A
Sputter currents for Si source	0~1.4A
Deposition time	60 min
Thickness	~ 2.5 μm
Rotational velocity of substrate	25 rpm

표 1. Cr-Mo-Si-N코팅의 증착 조건

2.2 특성

증착된 Cr-MO-Si-N 코팅막의 결정구조 및 우선 성장방향을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석(XRD, PHILIPS, X'Pert-MPD System)을 행하였다. 이때 사용한 X-선은 Cu-Kα선 (25kV, 10mA)을 이용하였고 X-선 발생기와 시편의 각도는 2°를 유지하여 모재의 영향을 배제하기 위해 저각으로 분석하였다 코팅막의 미소 경도는 모재의 경도 코팅막의 두께 결정립의 크기, 불순물의 혼입량 조성 등에 크게 좌우되고 본 연구에서는 하중을 25g으로 한 Knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 이용해 측정하였다. 코팅막의 마찰계수를 측정하기 위해서 Ball-on-disk 형태의 장치를 이용하였고 마모시험은 20°C에서 직경 6mm의 steel 볼을 사용하여 1N의 하중하에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cr-MO-Si-N 코팅막의 합성

Figure.1 은 Si함량에 따른 Cr-MO-Si-N코팅막의 X-선 회절패턴을 나타낸다 Cr-MO-N 에서는 CrN(200) 우선 배향성과 함께 (111), (220), (311)의 다배향성을 갖는 미세조직 회절패턴을 보였다 그러나 Cr-MO-N 에 Si 함량이 첨가됨에 따라 회절피크의 강도는 감소하였고 동시에 퍼짐현상이 나타났다 일반적으로 퍼짐현상은 입자의 크기의 감소와 결정격자의 축소로 인한 잔류응력에 의해 나타난다 Si 함량이 16.9at.%일때 TiN(200)을 제외한 모든 회절 피크가 사라졌으며 그 이상의 Si함량에서의 회절 피크는 거의 비정질 상의 회절패턴으로 변화됨을 알 수 있었다.

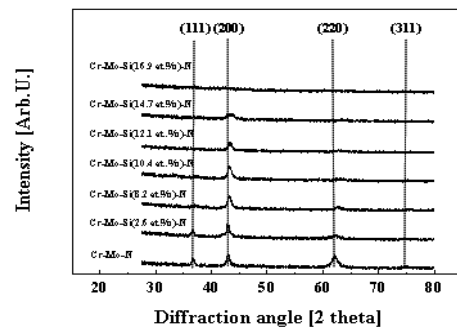


Figure1. Cr-MO-N과 Cr-MO-Si-N X-선 회절패턴

Figure.2는 XRD 회절패턴으로부터 계산한 Si

함량에 따른 Cr-MO-Si-N 의 (200) 결정 면간거리를 나타낸다. CrN($d=2.0680\text{\AA}$)에 Si가 첨가(10.9at.%) 됨에 따라 Cr-MO-Si-N 결정의 면간거리는 감소하는 경향을 보였다. 이는 이온 반경이 작은 Si 결정 내부의 Cr 또는 Mo와 치환되어 치환용 고용체를 형성한 것임을 알 수 있다.

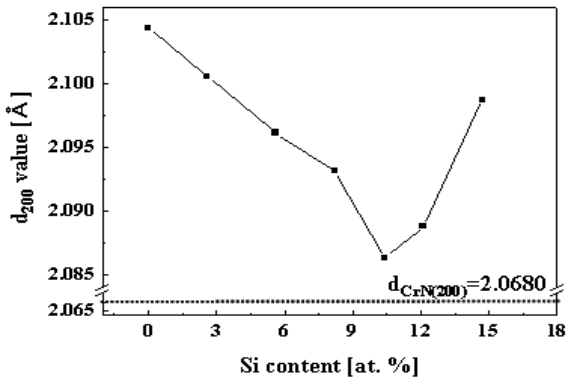


Figure 2. Si함량에 따른 Cr-MO-Si-N 의 (200)

결정 면간거리

3.2 Cr-MO-Si-N 코팅막의 기계적 성질

Figure 3. 은 Cr-MO-Si-N 코팅막의 Si함량에 따른 미세 경도를 나타낸다. Si의 함량의 증가함에 따라 Cr-MO-Si-N 코팅막의 미세경도도 증가하였고 Si가 12.1at.%에서 최대 50GPa의 경도가 나타났다. 그 이상의 첨가량에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Cr-MO-Si-N 코팅막의 경도가 Si함유량의 변화에 크게 의존하고 있음을 나타낸다. Si 12.1at.%에서 최고 경도가 나타나는 이유는 결정상의 미세화와 비정질 Si_3N_4 기지에 균일하게 분포되어 있기 때문 이라고 여겨진다. 반면 Si 12.1at.% 이상에서 경도가 감소하는 현상은 Si함량이 증가함에 따라 비정질상의 Si_3N_4 층이 두꺼워 지기 때문이라고 여겨지며 비정질상이 두꺼워지면 복합체의 경도는 (Cr,Mo)N 상의 미세화 현상보다는 상대적으로 약한 경도를 가지고 있는 비정질상의 영향을 크게 받는 것으로 여겨진다.

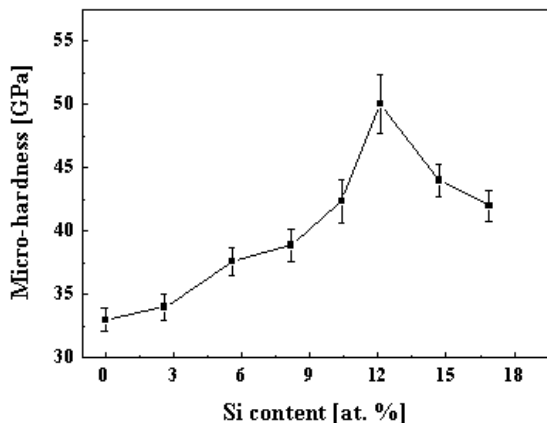


Figure 3. Cr-MO-Si-N 코팅막의 Si함량에 따른 미세 경도

Figure 4는 Cr-MO-Si-N 코팅막의 Si함량에 따른 마찰 계수를 나타낸 것이다. 그리고 Si가 첨가된 Cr-MO-Si-N 코팅막의 경우 더 낮은 마찰계수 값을

나타내었고, Si 함유량에 의해서도 마찰계수가 변화하여 Si가 증가할수록 더 낮은 마찰계수 값을 나타내었다. 그리고 Cr-MO-Si-N 코팅막의 경우 Si첨가에 의해 상대적으로 더 부드러운 표면과 더 많은 세라믹재료에서 공기 중의 수증기와 반응하여 마모막을 생성하는 마모화학반응에 의한 것으로 기인한다. 본 연구에서는 Si첨가에 의한 Si_3N_4 의 세라믹이 공기중의 수증기와 반응하여 자기윤활막인 SiO_2 혹은 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 의 마모막을 생성하여 Si 첨가시 마찰계수가 감소한 것으로 보여진다.

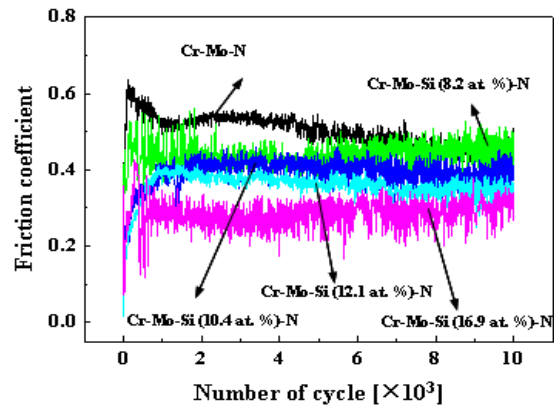


Figure 4. Cr-MO-Si-N 코팅막의 Si함량에 따른 마찰 계수

4. 결론

하이브리드 코팅 공정의 사용하여 Si wafer, AISI D2 합금강 기판에 새로운 고경도 Cr-MO-Si-N 코팅막을 증착하고 합성하여 Si 함량에 따른 미세구조 및 기계적 특성에 대해 연구하였다. Si의 함량이 증가할수록 회절피크의 강도가 감소하는 현상을 보이고 11.9at.%에서 모든 회절피크가 사라졌다. 또한 Si의 함량이 10.9at.%에서 면간거리가 가장 짧아졌고 Si의 함량이 8.8at.%에서 최대경도치인 약 48GPa의 고경도가 나타났다. 그리고 Si의 함량이 증가할수록 마찰계수가 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 국가 핵심연구센터(National Core Research Center)프로그램의 지원으로 이루어 졌습니다.

참고 문헌

- [1] C. Rebolz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthew, Surf. "Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering " Coat. Technol. 115,p 222. (1999)
- [2] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Surf. "Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer " Coat. Technol. 107 ,p183.(1998)
- [3] G. Bertrand, H. Mahdjoub, C. Meunier, Surf. "A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings "Coat. Technol. 126,p 199, (2000)