

하이브리드 코팅 시스템을 이용한 Cr-Al-Mo-N 코팅의 합성과 기계적 특성

Syntheses and Properties of Cr-Al-Mo-N Coatings Fabricated by Using a Hybrid Coating System

최지환^a, 김광호^{a,b*}^a부산대학교 하이브리드소재 솔루션 협동과정(cjh@pusan.ac.kr), ^b부산대학교 재료공학부

초 록: 아크이온플래이팅 기술과 스퍼터링 기술이 결합된 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 STS 304와 Si 기판에 4성분계 Cr-Al-Mo-N 코팅을 증착하였다. N₂/Ar 혼합가스 분위기하에 아크 타겟은 Cr을 사용하였고 스퍼터링 타겟은 Al과 Mo를 사용하였으며 합성된 Cr-Al-Mo-N 코팅은 주로 치환고용된 (Cr, Al, Mo)N으로 구성되었다. 최고 경도값은 Mo 함량이 24.2 at.%일 때 35 GPa를 나타냈으며 마찰계수는 Mo의 함량이 0에서 33.2 at.%로 증가함에 따라 0.9에서 0.48로 감소하였다. 이는 MoO₃가 코팅면과 스틸볼 계면에서 고체 윤활제로 작용한 것으로 사료된다. 그러나 Cr-Al-Mo-N 코팅은 MoN의 낮은 내산화온도로 인하여 Cr-Al-N에 비하여 더 낮은 온도에서 산화되었다.

1. 서론

CrN 코팅막은 높은 경도, 그리고 고온(700℃ 이상)에서 안정한 우수한 내마모 특성 및 탁월한 내부식성의 특성으로 인해, 비철(Cu, Al, Ni, Ti)합금의 냉간가공, 절삭공구, 금형에서 사용되고 있다.^[1,2] 또한 CrN 코팅은 가혹한 부식환경에서도 뛰어난 내부식성을 가지고 고온에서도 좋은 내산화성을 가진다. CrN 코팅의 특성을 향상시키기 위하여 3성분계 Cr-X-N 코팅이 널리 연구되고 있다. 이러한 3성분계 Cr-X-N 코팅 중에서 Cr-Al-N 코팅은 높은 경도(25-32GPa)를 가지고 표면에 Al₂O₃로 이루어진 얇은 부동태막을 형성하여 CrN보다 더욱 향상된 내산화성을 가진다.^[3,4] 반면에 Cr-Mo-N 코팅은 Mo원자가 CrN 격자에 치환되어 고용체강화 효과로 인하여 CrN 코팅에 비교하여 더 높은 경도와 향상된 마찰 거동을 보인다. 최근에 각각의 3성분계 코팅의 장점만을 가지는 4성분계 코팅에 관한 연구가 널리 이루어지고 있다. 예를 들어 4성분계 Cr-Mo-Si-N 코팅은 Cr-Mo-N과 Cr-Si-N의 강화기구 및 장점이 복합되어 우수한 특성을 나타내었다. 그러나 아직 Cr-Al-Mo-N 코팅에 관하여 보고된 바가 없어 Cr-Al-Mo-N 코팅을 합성하고 기계적특성과 마찰 거동, 그리고 내산화 특성에 대해 조사하였다.

본 연구에서는 아크이온플래이팅 기술과 스퍼터링 기술이 결합된 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 4성분계 Cr-Al-Mo-N 코팅을 STS 304 스틸과 Si 기판에 증착하고 다양한 Mo함량에 따라 달라지는 특성을 체계적으로 연구하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

본 연구에서는 4성분계 Cr-Al-Mo-N코팅을 아크이온플래이팅과 직류 마그네트론 스퍼터링이 혼합된 하이브리드 코팅 시스템을 사용하여 STS 304와 Si기판에 증착하였다. 본 연구에 적용된 Cr-Al-Mo-N 코팅의 합성 및 증착조건을 표 1에 나타내었다.

Table 1. The deposition conditions for Cr-Al-Mo-N coatings.

Base pressure	5.0×10^{-5} Torr
Working pressure	4.7×10^{-4} Torr
Working gas ratio	N ₂ : Ar = 2 : 1
Working temperature	300℃
Bias voltage	-100V
Arc current for Cr target	55A
Sputter current for Al and Si target	Al (1.4A), Mo (0~2.2A)
Typical coating thickness	~2μm
Rotational velocity of substrate	25 rpm

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 Mo 함량에 따른 Cr-Al-Mo-N 코팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. Cr-Al-Mo-N 코팅막의 회절 패턴은 (111), (200), (220), (311)의 다배향성을 가지는 면심입방구조의 (FCC) Cr-Al-N 결정구조로 성장했음을 관찰할 수 있었다. Cr-Al-Mo-N 코팅막에 Mo 함량이 증가할수록 피크의 위치가 저각으로 이동되었다. 일반적으로 Cr-Mo-N 코팅막에 회절 피크가 저각으로 이동하는 현상은 CrN 격자내의 Cr 원자가 보다 큰 Mo 원자로 치환고용 됨에 따라 나타나는 현상으로 알려져 있다.^[4] 이로부터 본 실험에 의한 Cr-Al-Mo-N 코팅막내의 Mo는 결정 내에 치환고용되어 존재한다는 것을 추론할 수 있다.

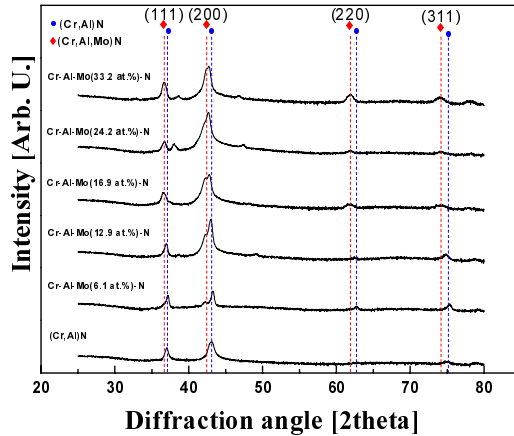


Fig. 1. XRD patterns of Cr-Al-N and Cr-Al-Mo-N coatings with various Mo contents.

그림 2는 다양한 Mo 함량에 따른 Cr-Al-Mo-N 코팅막의 미세경도와 잔류응력 값을 나타낸다. Mo 함량이 증가함에 따라 경도 값은 25 GPa에서 Mo 함량이 24.2 at.%일 때 35 GPa로 최고 경도 값을 나타내었고, Mo 함량이 그 이상으로 증가하면 경도 값은 감소하였다. 아크이온플레이팅, 스퍼터링과 같은 PVD 공정으로 증착된 코팅막의 가장 효과적인 강화기구는 고용강화기구로 잘 알려져 있다. 이를 알아보기 위하여, 그림 2와 같이 미세경도와 함께 잔류응력을 측정하였다. 본 실험에서 합성된 Cr-Al-Mo-N 코팅막에는 -1.3에서 -4.1 GPa 에 이르는 압축잔류응력을 나타냄을 알 수 있었는데, 이것은 Cr원자가 보다 큰 Mo 원자로 치환되면서 압축응력이 발생하기 때문이다. 그림 2에서 미세경도와 잔류응력 값의 그래프를 비교해보면 압축잔류응력이 최대일 때 미세경도가 최대인 것을 볼 수 있는데, 이를 바탕으로 미세경도와 잔류응력이 강한 연관성을 가지고 있음을 알 수 있다. 결론적으로 Cr-Al-Mo-N 코팅막의 가장 효과적인 강화기구는 결함강화기구이며 이 결함들이 전위의 이동을 효과적으로 방해하여 경도가 증가함을 알 수 있다.

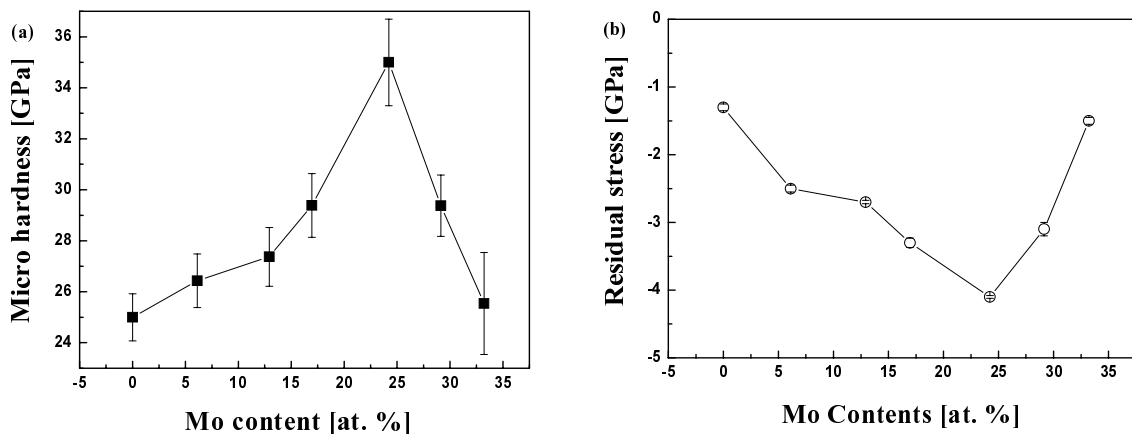


Fig. 2. (a) Microhardness and (b) residual stress of the Cr-Al-Mo-N coatings with various Mo contents.

그림 3은 다양한 Mo 함량에 따른 Cr-Al-Mo-N 코팅막의 마찰계수 값을 나타낸다. Mo 함량이 증가함에 따라 마찰계수는 0.9에서 0.48로 감소하였다. 이는 코팅막이 대기 중의 H₂O와 반응하여 MoO₃로 이루어진 얇은 막을 형성하여 고체 윤활막으로 작용하기 때문인 것으로 알려져 있다.^[5] 이 결과로부터 (Cr, Al)N 코팅에 Mo를 첨가함으로써 미세경도와 마찰특성이 함께 향상됨을 알 수 있다.

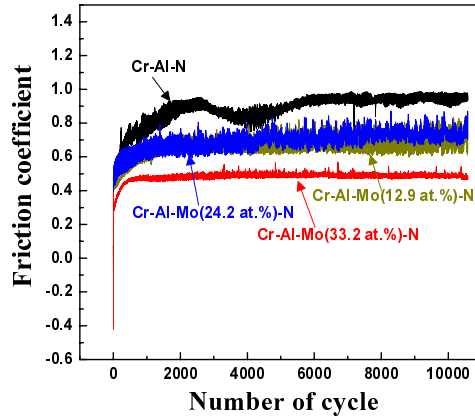


Fig. 3. Friction coefficient of the Cr-Al-Mo-N coatings as a function of the Mo content.

Mo 첨가에 따른 산화거동의 변화를 알아보기 위해 800~1000°C에서 열처리된 Cr-Al-Mo(24.2 at.%) -N 코팅막과 Cr-Al-N 코팅막의 XRD 패턴을 그림 4에 나타내었다. 두 코팅막 모두 800°C에서 1시간 열처리 했을 때는 산화되지 않았고, Cr-Al-N 코팅막은 1000°C에서 1시간 열처리 했을 때 산화가 일어났다. 그러나 Cr-Al-Mo(24.2 at.%) -N 코팅막은 Cr-Al-N에 비하여 낮은 900°C에서 산화가 일어남을 확인할 수 있었다. 이 결과는 Cr-Al-N 코팅막에 Mo가 첨가됨에 따라 CrN(800°C)의 비해 더 낮은 산화온도를 가지는 MoN (500°C)에 의한 영향이 커지기 때문인 것으로 사료된다.

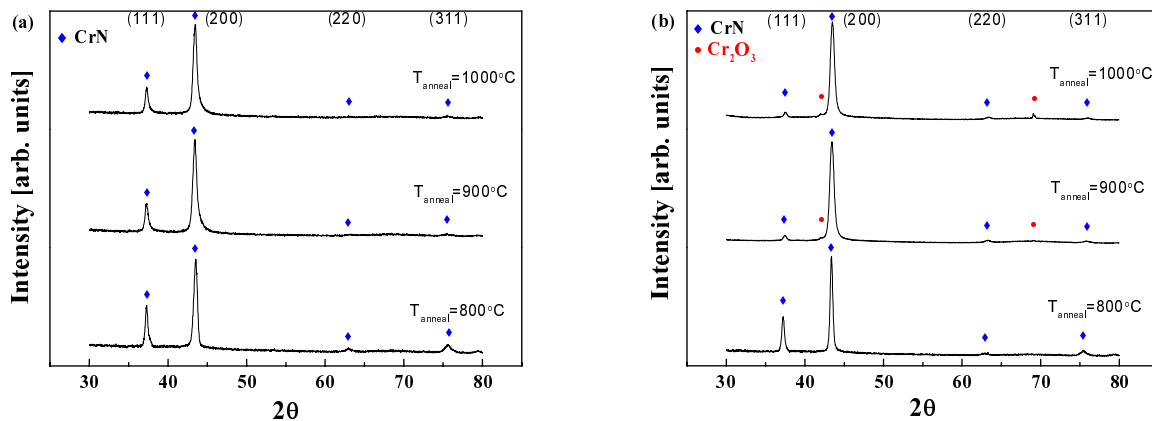


Fig. 4. XRD patterns of (a) Cr-Al-N and (b) Cr-Al-Mo(24.2 at.%) -N coatings at various annealing temperatures.

3. 결론

본 연구에서는 아크이온플레이팅과 스퍼터링법을 혼합된 하이브리드 코팅 시스템을 이용하여 STS 304와 Si 기판에 4성분계 Cr-Al-Mo-N 코팅막을 합성하였다. XRD 분석을 통해 Cr-Al-Mo-N 코팅막의 결정구조가 주로 (Cr, Al, Mo)N의 치환고용체로 구성됨을 확인하였고, Mo의 함량이 0에서 24.2 at.%로 증가함에 따라 미세경도는 25 GPa에서 35 GPa로 크게 증가하며 Mo 함량이 더 많아지면 경도가 오히려 감소함을 알 수 있었다. 또한 코팅막에 잔류응력이 축적됨에 따라 미세경도가 변화함을 알 수 있었다. 그리고 Mo 함량이 0에서 32 at.%까지 증가함에 따라 마찰계수 역시 0.9에서 0.48로 감소하여 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 MoN이 CrN에 비해 내산화성이 낮아 Cr-Al-Mo-N 코팅막의 내산화성은 Cr-Al-N 코팅막에 비해 좋지 않았다.

참고문헌

1. C. Rebolholz, H. Ziegele, A. Leyland and A. Mattew, Surf. Coat. Technol., 114 (1999) 222.
2. J. Creus, H. Indriss, H. Mazille, F. Sanchette and P. Jacquot, Surf. Coat. Technol., 107 (1998) 183.
3. X. Nie, A. Leyland and A. Mattew, Surf. Coat. Technol., 133 (2002) 331.
4. B. Navinsek and P. Panjan, Surf. Coat. Technol., 74 (1995) 919.
5. S. G. Hong, D. W. Shin and K. H. Kim, Mat. Sci. Eng. A, 487 (2007) 586.