

트라이볼로지와 박막재료



나 종 주

(KIMM 재료공정연구부)

- '82 - '86 서울대학교 금속공학과 (학사)
- '86 - '88 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '88 - '91 LG전선 연구소
- '91 - '97 한국과학기술원 재료공학과 (박사)
- '97 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



이 구 현

(KIMM 재료공정연구부)

- '70 - '74 동아대학교 금속공학과 (공학사)
- '80 - '83 동아대학교 금속공학과 (공학석사)
- '74 - '79 국방부 조병창 근무
- '80 - 현재 한국기계연구원 책임연구원



이 상 로

(KIMM 재료공정연구부)

- '73 - '79 서울대학교 금속공학과 (학사)
- '78 - '81 (주) 삼미사
- '81 - '83 한국기계연구원 제조아금실
- '83 - '85 Stevens Institute of Technology 재료공학과(석사)
- '85 - '89 Stevens Institute of Technology 재료공학과(박사)
- '89 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서론

트라이볼로지(tribology)가 가지는 개념만큼 우리의 일상생활에 밀접한 것도 드물지만 이 용어가 생소한 것은 1966년 영국의 H.P.Jost가 제출한 보고서^[1]에서 최초로 사용되었을 만큼 최근에 와서 비로소 체계적으로 연구가 시작되었고 그 개념이 정립되었기 때문이다. 트라이볼로지는 "상대운동을 하면서 서로 영향을 미치는 표면 및 이와 관련된 제반 문제와 실제 응용에 관한 과학과 기술"로 정의되어 있다. 즉, 트라이볼로지는 상대운동을 하는 모든 물체의 계면에서 일어나는 현상을 일컫는 것으로 흔히 마모·마찰·윤활을 총칭하는 말이다. 상대운동으로는 두 물체가 서로 미끄러지는 운동(sliding), 구르는 운동(rolling), 부딪히는 운동(impact), 절삭(cutting) 등이 있다. 이러한 상대운동에서는 항상 서로의 운동을 방해하는 힘인 마찰력이 발생하고 오랫동안 상대운동이 진행되면 두 물체의 표면에서 물질이 떨어져 나가는 마모가 일어난다. 이러한 마찰과 마모를 낮추기 위하여 윤활을 증진시킨다. 윤활은 두 물체의 계면에 윤활제를 첨가함으로써 계면이 직접 접촉하지 않도록 하는 것이다. 지금까지 액체 윤활유는 그 역할을 잘 감당하여 왔지만 점차로 액체 윤활유를 사용할 수 없는 영역에서 저마찰과 저마모 특성이 요구되고 있다. 진공이나 고온에서 사용되는 기계장치나 전자부품등에서는 액체 윤활제를 사용할 수 없으므로 고체 윤활을 하여야 한다. 그리고 액체 윤활을 하는 경우에도 많은 하중이 걸리는 곳에는 두 물체의 표면이 서로 직접 닿게 되어 윤활이 되지 않는 상태에서 마찰과 마모가 진행된다. 이러한 경우 심한

마모가 일어난다. 대부분의 절삭공구에서 이러한 현상이 일어나며 마모를 막기 위하여 내마모성 재료를 공구표면에 입히고 있다.

트라이볼로지는 장치를 설계할 때 고려해야 할 중요한 인자로 인식되어 기계설계를 하는 분야에서 주로 다루어 왔지만 최근에는 재료설계의 중요성이 대두되고 있다. 특히 고체 윤활(solid lubrication)이 이루어져야 할 경우에는 재료설계가 반드시 수행되어야 한다. 재료설계를 위해선 요구되는 박막의 특성 및 사용조건에서 신뢰성 평가등이 확보되어야 한다. 한 예로 우주 트라이볼로지는 온도변화가 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$, 진공도는 10^{-11} torr까지 이르고 양성자나 전자의 충격 및 원자 상태의 산소 충격등에 의한 재료 특성 변화의 평가를 요구하고 있다.

따라서 본고에서는 주로 고체윤활에만 논의를 국한하고자 하고 고체윤활시 고려해야 할 사항들과 실제 연구되고 있는 박막재료에 대해 조망해 보고자 한다.

2. 마찰과 마모의 분류 및 개념

2.1. 마찰

마찰은 접촉하고 있는 물체의 상대적인 움직임에 대한 저항으로서 이상적인 경우 다음과 같이 표현된다.

$$f_{s, \max} = \mu_s N$$

이는 정지해 있는 물체에 수직하중 N 이 작용하고 있을 때 물체를 움직이는데 드는 힘을 나타내며 정지마찰계수 μ_s 는 비례상수이다. 두 표면이 서로 아무런 작용을 하지 않는 이상적인 경우 접촉면적과 무관하게 마찰계수는 일정하다. 하지만 실제 마찰계수는 여러요인에 의해 영향을 받게 되고 마찰 성분에 따라 접촉면적에도 영향을 받게된다. 마찰이 일어날 때 기여하는 성분들

을 살펴보면 다음과 같다.

2.1.1. 응착마찰(Adhesion component of friction)

물체의 표면은 높이 분포를 가지고 있는 돌기들로 이루어져 있다. 두 물체가 서로 접촉할 때 실제로는 이들 돌기에 의해 접촉이 일어난다. 응착마찰은 수직응력에 의해 접촉하고 있는 돌기들 사이에 원자간 결합이 일어나고 분리되는 과정에서 파생되는 마찰이다. 마찰력은 결국 실제 접촉하고 있는 면의 가장 약한 접선면(tangential plane)의 전단에 필요한 힘이다. 이 경우에는 실제 접촉하고 있는 면의 크기에 따라 마찰력이 달라지므로 마찰계수는 마찰면적에 따라 달라지게 된다.

2.1.2. Ploughing component of friction

두 물체중 단단한 표면의 돌기가 연한 표면을 긁으면서 일어나는 마찰 성분이다. 또는 마모에 의한 입자나 제3의 입자가 두 물체의 접촉면 사이에 들어가서 표면을 긁을 때도 발생한다.

2.1.3. 마찰의 변형성분 (deformation component of friction)

미끄러지는 두 물체의 표면에서 접촉하고 있는 돌기가 미끄러지는 방향으로 변형이 일어날 때 발생하는 마찰 성분이다. 변형 마찰 성분에 의한 에너지 손실은 대부분 소성변형에 해당한다.

2.2. 마모

고체 상태로 두 물체가 접촉하고 있을 때 하나 또는 두 고체 표면에서 물질이 떨어져 나가는(뺄는) 과정이다. 마모를 일으키는 특징에 따라 분류하면 다음과 같다.

2.2.1. 응착마모

두 물체간의 접촉이 원자 크기만큼 작은 돌기에서 일어났을 경우 하중은 항복응력 이상이 될 것이다. 이때 소성변형이 일어나 하중을 지탱할 수 있을 만큼 접촉면적이 넓어지게 된다. 전단운동에 의해 접촉 부위에서 냉간 용접이 일어나게 되고 계속되는 상대운동은 접합과 파괴 과정을 반복하게 된다. 이같은 과정의 반복시 두 물체의 표면에서 입자가 떨어져 나오는 마모가 진행된다. 접합과 파괴는 표면의 불순물과 분위기에 따라 좌우되기 때문에 고체표면의 bulk 특성만으로 응착마모 과정을 관련짓기는 어렵다. 하지만 응착마모에 의해 다음과 같은 현상을 관찰할 수 있다.

계면에서의 금속간 응착 결합은 접촉하고 있는 물체의 전자구조에 의존한다. 즉, 한 금속이 electron donor 역할을 하고 다른 금속이 acceptor 역할을 하면 강한 응착을 나타낸다. 두 금속이 전율고용체를 형성하려고 하는지, 금속간 화합물을 형성하려고 하는지에 대한 경향성은 응착마모에 영향을 미친다.

육방정계 구조가 체심입방정계나 면심입방정계보다 마모특성이 좋다. 이는 접촉하고 있는 돌기의 변형에 미치는 결정구조의 역할로 설명가능하다. 즉, 육방정계에서 slip system이 적다.

조밀면 즉, 표면에너지가 가장 낮은 면이 마모 특성이 좋다. 이중금속이 접촉해 있을 경우에 결합력이 약한 금속의 입자가 결합력이 강한 금속으로 옮겨진다.

금속물질의 인성이 감소할수록 마모속도는 증가한다. 가해준 strain이 균열을 성장시키는 임계 strain보다 작으면 재료의 인성과 무관하며 가해준 strain이 임계 strain을 초과하면 균열의 성장이 일어나고 마모속도는 높아지게 된다.

2.2.2. 연마마모

두 물체중 더 단단한 물체의 표면 돌기에 의

해 연한 물질의 표면에 흠집을 만들면서 표면 입자들을 긁어내는 경우에 해당한다. 두 물체의 접촉면 사이에 제3의 단단한 입자가 첨가되어 한 물체의 표면 또는 두 물체의 표면에 흠집을 만들면서 표면입자들을 긁어내기도 한다.

2.2.3. 피로마모

Rolling contact이나 sliding contact시 반복되는 응력에 의해 발생한다. 순수한 rolling 조건에서는 최대 전단 응력이 표면 아래에 걸리게 된다. 따라서 균열의 발생은 표면 아래에서 일어난다. 순수한 rolling 조건에서 sliding 조건이 중첩될수록 최대 전단 응력이 걸리는 지점은 표면 쪽으로 이동한다.

두 물체가 접촉하여 미끄러질 때 연한 물체의 표면에 있는 돌기는 반복되는 힘에 의해 변형이 되어 비교적 매끄러운 표면이 된다. 결국 경한 물체의 돌기와 연한 물체의 편평한 면이 접하게 된다. 연한 물체의 표면은 경한 물체 표면의 돌기에 의해 흠집이 생기는 주기적인 힘을 받게 된다. 경한 물질의 표면 돌기는 연한 물질의 표면에 표면 마찰에 의한 소성변형을 발생시키고 이 변형은 반복되는 힘에 의해 축적된다. 표면 하부의 변형이 계속됨에 따라 접촉하고 있는 지점의 바로 아래에는 삼축응력이 작용함으로써 균열이 발생되지 않고 그 아래에서 균열이 발생하게 된다. 계속되는 힘은 표면에 평행한 방향으로 균열의 전파를 야기시킨다. 이러한 균열이 표면과 만나게 되면 얇은 종이 같은 박리가 일어난다. 이러한 피로마모는 판상구조의 입자를 만들어낸다.

2.2.4. 부식마모

부식마모는 분위기와 접하고 있는 두 물체의 표면 반응에 의해 발생한다. 첫 번째 단계는 접촉표면과 분위기사이에서 반응이 일어나서 표면에 반응물을 형성시킨다. 이러한 반응물 사이의 마

찰에 의해 균열이 생성되고 입자가 떨어져나가 접촉면에서 마모를 야기시킨다.

2.2.5. Fretting wear

높은 주파수와 진폭이 작은 진동이 있는 구조물에서 흔히 나타난다. 응축에 의해 시작되고 산화에 의해 증폭되어 연마에 의해 진행된다. 전형적인 예는 움직이지 못하도록 조여진 부분에서 기계적 진동에 의해 발생한다.

2.2.6. 고체 입자에 의한 침식마모

고체 입자나 조그만 기름 방울 및 가스들의 충돌에 의해 물질의 침식이 일어나는 현상이다. 예로써 헬리콥터 날개에서 일어나는 모래 침식, 제트 엔진에 들어간 입자들이 blade나 vane등에서 일으키는 침식, sputtering도 Ar이온에 의한 침식작용이다.

연성재료와 취성재료에 따라 충격 입자의 입사각에 대한 침식속도가 다르다. 연성재료의 경우 입사각이 작을수록 침식속도가 증가하는 반면 취성재료의 경우 입사각이 클수록 침식속도가 증가한다.

3. 미세조직이 마찰과 마모에 미치는 영향

미세조직은 트라이볼로지 특성을 변화시킬 수 있는 재료의 탄성계수, 경도 및 인성 그리고 화학적 특성에 영향을 미친다. 그리고 표면 거칠기는 돌기들의 접촉특성에 영향을 미친다. 또한 초기의 미세조직은 마찰이나 마모에 의해 바뀌게 되어 정상상태에 도달하였을 때는 다른 미세조직을 가질 수 있다. 따라서 이같은 미세조직의 변화도 고려해야 한다.

3.1. 미세조직이 마찰에 미치는 영향

마찰계수는 경도에 반비례하고 표면에너지에

비례한다. 따라서 냉간가공을 하면 경도가 증가하여 마찰계수가 낮아질 것으로 예상된다. 결정립계는 자신만의 독특한 마찰특성을 가지고 있고 대개의 경우 마찰계수를 증가시킨다.

합금원소의 첨가효과는 경도증가, 표면에너지 감소효과 등으로 마찰계수를 낮추고, 2상 입자의 크기가 작고 입자간 거리가 작을 때 가장 좋은 효과를 얻을 수 있다.

육방정계에서는 c/a비가 이상적인 값보다 클수록 더 낮은 마찰계수를 나타낸다.

복합재료는 강화재의 특성과 방향에 따라 마찰계수가 달라지며 fiber인 경우 fiber와 같은 방향으로 가장 낮은 마찰계수값을 나타내고 수직방향으로 가장 높은 마찰계수를 나타낸다!

3.2. 마모에 미치는 미세조직의 영향

응축마모는 상대물질이 서로 고용체나 화합물을 형성하려고 하는 경향에 의존한다. 서로 잘 섞이지 않을수록 응축마모는 잘 일어나지 않는다.

경도가 높을수록 마모는 잘 일어나지 않는다. 면심입방정계에서 적층결합 에너지가 작을수록 마모속도는 줄어든다. 적층결합 에너지가 크면 cross-slip이 잘 일어나고 망구조의 전위 cell을 형성한다. 이러한 전위 cell boundary는 균열의 발생과 전파를 증진시킨다.

결정립 크기와 결정립 형태도 마모속도에 영향을 미친다.

용질원자의 첨가는 균열의 발생없이 경도를 증가시킬 수 있으므로 마모속도를 늦춘다. 침입형 및 치환형 고용체를 형성하는 용질 원자는 뛰어난 마모특성을 보인다.

연마마모는 침입형 원자를 많이 주입시키고 경도가 높을수록 감소한다. 침입형 용질원자는 전위를 움직이기 힘들게 함으로써 소성변형을 억제한다. 이같은 작용은 항복강도를 높일뿐만 아니라 냉간가공을 증대시킨다.

4. 고체 윤활제(solid lubricant)로서의 박막재료

저마찰계수가 요구되는 곳이나 내마모가 요구되는 곳에 오래전부터 박막 증착이 이루어져 오고 있다. 최근에는 저마찰과 내마모가 동시에 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위하여 새로운 박막 물질의 개발과 더불어 다층박막 구조로서 접근하고 있다.

4.1. DLC 박막

DLC 박막은 낮은 마찰계수 및 높은 마모저항과 높은 내산화성 등을 보이고 있다. DLC 박막의 경도는 2000~5000 kg/mm²을 나타내며 마찰계수는 0.01까지 낮게 측정된다. DLC 박막의 제조조건과 test 조건에 따라 경도와 마찰계수가 달라진다. DLC 박막의 제조조건은 Plasma-assisted CVD, sputtering, vacuum arc deposition 및 ion beam deposition등을 통하여 얻을 수 있다. 그리고 DLC 박막은 증착조건에 따라 많은 수소를 포함하고 있다. PACVD의 경우 60%까지 수소를 포함할 수 있는 반면에 sputtering이나 vacuum arc deposition인 경우에는 없거나 아주 조금만 수소를 포함할 수 있다.

DLC 박막은 magnetic recording media와 같은 50nm이하의 아주 얇은 보호막이 필요한 경우에 유용하다. Hard disk는 고밀도화 되면서 disk 위를 recording head가 낮게 날아야 하며 내마모와 내산화성 보호막이 필요하다. 그리고 high recording density를 방해하지 않을 만큼 보호막의 두께는 얇아야 한다. head와 disk가 접촉할 때에도 부스러기가 생기면 안된다. 그리고 self-sacrifice-type solid lubricant를 사용하지 않고 내마모를 갖춘 윤활특성을 나타내어야 한다.

수소를 포함한 DLC는 탄소의 공유결합이 random network를 형성하는 hybridized tetragonal (sp³)와 bonds의 끝이 수소로 끝나는 local coordinate를 나타내는 (sp²)로 분류될 수 있다^[2].

Robertson은 탄소의 hybridization과 수소 함량에 따라 short-range order를 정의할 수 있으며 약 10Å의 범위에서 medium-range order가 존재한다고 주장한다^[3]. 이러한 결합 형태의 차이는 트라이블로지 특성에 중요한 역할을 한다. 흑연과 같은 구조인 sp² 결합구조는 낮은 마찰계수를 가질 수 있도록 하는 반면에 다이아몬드와 같은 구조인 sp³는 내마모성을 가지도록 한다.

한편, DLC박막의 트라이블로지 특성을 향상시키기 위하여 수소 외에 다른 원소를 첨가시키는 연구가 진행되고 있다. 이들 첨가 원소 후보들은 Si, 천이 금속, 질소와 불소 원자들이 있다.

4.1.1. 마찰계수

4.1.1.1. 수소를 포함하는 DLC 박막

DLC 박막이 화학적으로 매우 안정하여도 트라이블로지 특성은 박막의 표면 화학에 크게 의존한다. 이러한 성질도 제조방법에 의존하는 structure에 따라 변한다.

Enke등^[4]의 결과에 의하면 아세틸렌을 사용한 PACVD법으로 증착한 DLC의 마찰계수는 상대 습도가 1%이하인 질소 분위기에서 강철구를 사용하여 측정한 경우 0.01-0.02였다. 습도가 증가함에 따라 10%일 때는 0.05, 100%일 때는 0.19였다. 에틸렌을 사용한 PACVD법으로 증착된 DLC 박막에서도 유사한 결과를 얻었으며 진공중에서 측정하였을 경우에는 0.005까지 나왔다라는 보고도 있다.

Weissmantel등^[5]은 ion beam 방법으로 DLC 박막을 증착하였으며 강철구로 측정하였을 경우 마찰계수는 0.19였으나 10000회 이상 회전한 후에는 0.04로 낮아졌다고 보고하고 있다.

Memming등^[6]은 아세틸렌, 톨루엔, 벤젠등을 사용하여 r.f. PACVD법으로 증착된 amorphous hydrogenated carbon (a-C:H)의 트라이블로지 특성은 강철구에 대해 마찰계수가 0.02 (상대 습도 1% 이하)였으며 진공에서는 더욱 낮아졌다. 이때 초기에는 마찰계수가 0.2였으나 25회 회전

한 후에 낮아졌으며 dry N₂ 분위기에서도 낮은 값을 유지하였으나 dry O₂에서는 0.6으로 급격히 상승하였다. 그리고 수분이 함유된 N₂나 O₂에서는 마찰계수가 0.25였다.

Miyoshi등^[7]은 silicon nitride기판 위에 수소가 함유된 DLC박막을 메탄이나 부탄을 사용하여 r.f. PACVD법으로 증착하였을 경우, silicon nitride구에 대해 마찰계수는 0.1 (dry N₂), 0.18 (Air)였다. 0.08W/cm²에서 증착하였을 경우에는 마찰계수는 sliding회전수가 증가할수록 증가하였으며 1000회 후에는 벗겨졌다. 0.40W/cm²에서 증착하였을 경우에는 10~10000회 후에 마찰계수가 0.01(dry N₂)에 도달하였다.

Kim등^[8]은 메탄과 수소 혼합 가스를 이용하여 Si기판 위에 r.f. PACVD법을 이용하여 DLC박막을 증착한 경우이다. Silicon nitride구에 대해 마찰계수를 측정한 결과 0.2 (50% 습도의 Ar, 100% 습도의 공기), 0.06(건조한 Ar)였다.

Grill등^[9]은 아세틸렌을 사용하여 r.f. PACVD법을 사용하여 DLC박막을 증착하였으며 증착온도는 100~250°C, Bias 전압은 -80~-150V (d.c.)였다. 마찰계수는 상대습도가 40~70%인 공기중에서 강철구에 대해 측정하였다. 100°C에서 증착한 시편의 마찰계수는 0.35, 250°C에서 증착한 시편의 마찰계수는 0.2였으며 기판에 가해준 bias 효과는 없는 것으로 측정되었다. 590°C에서 3-4시간 어닐링하면 증착 당시 40%정도 수분을 함유하였으나 22%로 감소한다. 이같이 열처리한 시편을 같은 조건으로 측정하여도 마찰계수는 유사하게 측정되었다.

Marchon등^[10]은 magnetron sputtering법으로 DLC박막을 증착하였다. Mn-Zn ceramic과 CaTiO₃에 대해 마찰계수를 측정하였으며 선속도는 0.06 m/sec였다. 마찰계수는 공기중에서 측정하였을 경우 초기의 0.2에서 1.2로 상승한 반면에 건조한 질소분위기에서 측정하였을 때는 50시간까지 0.2로 유지되었다. 산소 분위기로 바꾸면 1.2로 증가하고 질소분위기로 바꾸면 다시 낮아지게 되는데 이는 부식성 마모가 일어나고 있음

을 반증하고 있다. 표면의 탄소가 산소를 만나면 표면은 산화물을 형성한다. 흑연에서 화학흡착된 산소는 600°C이상의 온도에서 CO로 탈착된다. 슬라이딩 속도가 1 m/sec (자기기록 헤드와 디스크가 출발하고 멈추는 과정을 하는 동안 직면하는 전형적인 속도)정도이면 순간 온도가 수백 °C에 이를 수 있고 CO와 CO₂의 열적 탈착을 가능케 한다. 그러나 0.06 m/sec와 같이 낮은 슬라이딩 속도에서는 이렇게 높은 온도에 도달할 수 없다. 하지만 DLC박막과 접촉하고 있는 물질에 의한 촉매작용에 의해 탈착온도가 낮아질 수 있다 (실제로 CaTiO₃분말을 흑연분말에 첨가하면 흑연과 산소의 반응성이 20배정도 증가하는 것으로 측정되었다). 카본 산화물의 탈착이 저온에서 일어날 수 있는 또다른 방법은 기계적인 마찰에 의한 에너지가 바로 화학 반응을 일으켜 탈착온도를 낮출 수 있다고 설명하고 있다. 카본 산화물의 형성과 탈착은 스퍼터링된 박막의 표면을 평평하게 하는(초기의 거칠기가 20Å에서 6Å로 낮아짐) 트라이보케미칼 마모이다. 접촉면적이 점차 넓어짐에 따라 공기중에서 측정한 마찰계수는 점차 증가한다. 이것은 산소를 포함하는 분위기에서는 마찰계수가 점차로 증가하는 원인이 된다. 반면에 산소가 없는 분위기에서는 표면 산화물이 슬라이더의 rubbing에 의해 카본 표면에서 탈착되어 깨끗한 카본 표면은 끊어진 결합을 국부적으로 재결합하여 낮은 마찰계수를 유지할 수 있다.

Strom등^[11]은 Co-Pt-Ni 자성막위에 30nm의 스퍼터링법으로 DLC 박막을 증착하여 마모시험을 하였다. Slider는 Al₂O₃:TiC = 70:30으로 구성되어 있고, 하중은 15g이었다. 산소분위기에서 측정한 마찰계수는 계속 증가하였으나 질소, 아르곤, 헬륨등의 분위기에서는 일정하였다. 상대습도가 4%인 경우에는 마찰계수의 증가가 관찰된다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 트라이보케미칼 기구로 설명된다. 응착마모가 주된 마모기구라고 가정할 수 있으며 마찰력이 접촉면적에 비례하고 트라이보케미칼에 의해 표면이 평편해 지

면서 접촉면적이 증가하여 마찰력이 높아지기 때문이다. 물기가 있는 상태에서 rubbing이 되면 물분자의 분해에 의해 탄소의 산화가 일어나고 탄소표면이 제거되어 간다. 낮은 상대습도(0%~0.5%)에서 마찰의 증가는 더 높은 상대습도에서 증가하는 속도보다 느리다. 상대습도가 낮을 때는 습도가 높을 때와는 달리 기계적 마모에 의해 sliding 표면에 돌가루가 만들어진다. 이러한 돌가루는 접촉면적이 작도록 유지시켜주어 낮은 마찰계수를 가질 수 있도록 도와준다. 회전수가 많아지면 기계적 마모(돌가루를 만드는 마모)와 화학적 마모(돌가루를 제거하고 표면이 평편해지는 마모)사이에서 평형을 이루어 일정한 마찰계수를 나타낸다.

Hilden등^[12]은 스퍼터링법으로 증착된 DLC 박막의 표면 거칠기와 표면화학이 트라이볼로지에 미치는 영향을 살펴보았다. 기지재료는 분말 γ -Fe₂O₃를 유기물 binder로 제조한 디스크와 cobalt-based magnetic alloy 박막을 사용하였다. 마모시험은 Al₂O₃-TiC구에 대해 연속적인 sliding과 start-stop을 반복하는 방식을 사용하였다. 이때 사용한 하중은 15 gf였다. 소결된 디스크위에 DLC 박막이 증착되었을 때는 습도가 변해도 마모특성이 크게 변하지 않았고 마찰계수만 0.2에서 0.4로 변했다(상대습도 45%에서 최고치를 보였다). 그러나 박막 디스크에서 측정된 마찰계수는 수분에 매우 민감함을 보였다. 측정결과 각각 $\mu=1.3$ (RH \approx 5%), $\mu=0.9$ (RH \approx 40%), $\mu=0.3$ (RH \approx 60%)였으며 습도가 증가함에 따라 마찰계수가 감소하는 것은 다이아몬드 결합구조 보다는 흑연 결합구조와 유사함을 나타낸다. 두 종류의 디스크에서 차이를 보이는 것은 그들의 표면 거칠기 때문이다. 박막 디스크의 경우 헤드가 DLC 박막 표면을 미끄러질 때 제조공정중에 만들어진 골들이 퍼지게 되어 점차로 접촉면적이 증가한다. 반면에 소결된 디스크에서는 많은 기공들과 벽개면들이 존재하므로 마모시험중에 표면 거칠기가 변하지 않아 일정한 접촉면적을 유지할 수 있다.

Aksenov & Strel'nitskij^[13]는 Vacuum arc discharge에 의해 형성된 plasma flux로 만들어진 DLC 박막을 연구하였다. 비커스 경도가 40-180 GPa 인 DLC 박막을 friction couple(경화 steel-45 디스크와 구형 ball-bearing steel이나 Cr-15 rider) 양쪽 표면에 3-4 μ m씩 증착하였다. 공기중에서 마모시험을 하였으며 sliding 속도는 0.8 m/sec였을 때 마찰계수는 0.04-0.13 범위로 측정되었고 임계하중인 70 N까지는 하중에 무관하였다. 10⁻⁵ Pa의 진공중에서 임계하중 18-20 N 이하에서 측정된 마찰계수의 범위는 0.01-0.14였다. 임계하중 이상일 때 진공중에서 마찰계수가 계속 증가하며 하중이 60 N에 이르면 0.6에 도달한다. 공기중에서 마모시험을 하는 동안 흑연으로 판명된 미세한 돌가루가 두 물체의 접촉면에 형성되어 흑연과 흑연이 sliding하는 꼴이 되므로 마찰력은 낮게 된다. 반면에 진공중에서 형성된 돌가루는 흑연뿐만아니라 DLC 입자가 포함되어 있다. 흑연 입자는 마모 시험동안 접촉부위에서 쉽게 빠져 나가게 되고 표면은 단단한 DLC 입자와 상호작용한다. 하중은 주로 단단한 DLC 성분에 걸리게 되고 공기중에서 시험할 때에 비해 접촉면적이 줄어들게 된다. 실험결과 가장 낮은 마찰계수(0.04 in Air, 0.01 in Vacuo)는 가장 경도가 높은 DLC 박막에서 얻어졌다.

Tochitsky등^[14]은 Pulsed vacuum arc discharge를 사용하여 373K 이하인 기판에 0.5-3 μ m 두께의 미세한 결정립을 가지는 DLC 박막을 증착하였다. 마모시험은 RH=50~60%에서 reciprocal sliding으로 100시간 까지 3000-5000 rpm으로 측정하였다. 박막의 경도는 70-100 GPa 이었으며 마찰계수는 0.1(정지), 0.07(운동)였다.

Hirvonen등^[15]은 Vacuum arc discharge를 사용하여 steel 위에 DLC 박막을 증착하였다.

마모시험은 경화된 steel pin에 대해 공기중에서 (RH=45%) 속도 10.8 cm/sec, Hertzian stress(하중을 Hertzian contact area로 나눈 값)는 860 MPa로 하였을 때 마찰계수는 0.18이었다. 100,000회 이상 회전한 후에 마찰계수는 0.12

로 낮아졌다. SEM분석은 슬라이딩 동안에 pin에 transfer layer가 형성된 것을 보여주고 있다. 초기의 DLC 박막에 비해 연화된 것으로 보이는 이 층은 friction couple의 트라이볼로지 거동에 지배적인 영향을 미치고 있으며 DLC 박막의 낮은 마찰계수를 얻을 수 있도록 하는 역할을 한다.

4.1.1.2. Si-DLC

Miyake등^[16]은 Si-containing carbon film과 fluorinated silicon-containing carbon 박막의 microtribology에 대해 연구하였다. Point contact microscopy(PCM) (a tool developed from STM)을 사용하여 DLC 박막의 마모와 마찰 특성을 연구하였다. 측정은 상온, 상대습도=45~50%인 공기중에서 행하였다. 박막에 함유된 Si은 DLC 박막과 Si기판의 용착력을 높이기 위한 것이다. 불소화는 DLC 박막의 표면에너지를 감소시키기 위한 것이다. Silane과 ethylene을 사용하여 ECR로 1 μ m두께의 DLC 박막을 증착시킨 후 CF₄ 플라즈마에 노출하여 불소화시켰다. 불소화 처리에 의하여 표면층의 불소 농도가 28%에 이르렀고 마찰계수는 0.3이하였다. Si의 농도가 증가함에 따라 경도가 증가하였으며 40% Si인 경우 가장 경도가 높았으며 불소화처리 과정에 영향을 받지 않았다. 표면에너지는 물과의 접촉각을 측정하여 구하였다.

Oguri & Arai^[17]는 CH₄, SiCl₄, H₂를 사용하여 D.C. plasma로 silicon-containing carbon (Si-DLC) 박막을 증착하였으며 증착된 박막에는 약 40%의 H가 함유되어 있었다. 마찰과 마모계수는 ball-bearing steel ball(AISI 52100)을 rider로 pin-on-disk장치를 사용하여 측정하였다. 박막의 조성이 70% < C/(C+Si) < 85%일 때 DLC 특성을 나타낸다. 이런 박막의 마찰계수는 상대습도가 50~70%인 공기중에서 측정하였을 때 0.04였다. 낮은 마찰계수는 공기중의 산소와 DLC 박막이 반응하여 SiO₂ 가루가 생겨서 두 물체의 계면에서 순간적으로 이 SiO₂가 녹기 때문이라고

설명하고 있다.

Hioki등^[18]은 IBAD(Ion-beam-assisted deposition)로 i-silicone박막을 증착하였다. 이는 silicone oil (pentaphenyl-trimethyl-trisiloxilane ; (Si₃O₂C₃₃H₃₂)_n)을 증발시켜 증착하면서 energetic ions(1.5 MeV Ar⁺, 400 KeV N⁺ or 200 KeV Ti⁺)을 박막 표면에 조사시켰다. RBS 분석에 의하면 IBAD carbonaceous 박막의 조성은 수소를 제외하고 C:Si:O=0.8:0.1:0.1이었으며 이는 원래의 oil 조성(C:Si:O=0.87:0.08:0.05)과 유사하다. 박막의 밀도는 2.6 g/cm³였으며 원래의 oil의 밀도는 1.1 g/cm³였다. SIMS(Secondary ion mass spectroscopy) 분석에 의하면 약 10% H를 포함하고 있는 것으로 나타났다. Energetic ions의 조사는 oil로부터 수소를 방출시켜 solidification시킨다. 0.1~0.3 μ m두께의 i-silicone을 pin-on-disk장치에서 경화된 SUJ2 steel pin을 사용하여 마찰계수를 측정하였다. 상대습도가 20%~70%인 공기와 질소분위기에서 측정하였을 경우 마찰계수는 0.05였다. 건조한 질소분위기에서 측정하였을 경우에는 0.02 이하였다. 똑같이 steel 디스크에 증착된 i-silicone에 이온 조사를 시키지 않았을 경우 마찰계수는 0.1이었다. i-silicone 물질은 시험 과정에 steel rider로 옮겨갔다. 이들이 낮은 마찰계수를 나타내는데 연관된 것으로 판단된다.

4.1.1.3. Me-DLC

수분이 있는 공기나 질소 분위기에서 마찰계수는 0.2 이하였으나 습도가 0.1% 이하일 때는 금속의 종류와 농도 및 sliding속도 등에 따라 달라진다. 또한 금속의 농도가 증가함에 따라 마찰계수가 증가하는 경향을 보인다.

Ru-DLC 박막은 습도가 0.1%이고 농도가 0.07, sliding 속도가 1.6 cm/sec일 때 마찰계수가 0.06이었다. 그러나 sliding 속도가 빨라지면 마찰계수는 0.7까지 높아진다. UHV에서는 매우 낮은 속도에서도 높은 마찰계수 값을 나타낸다. 순수한 DLC 박막(금속을 포함하지 않은 박막)은 UHV에서 마찰계수가 0.02이나 금속이 5%만 첨

가되어도 마찰계수는 0.15로 증가한다. 습도가 1%이상인 공기나 질소 분위기에서 금속을 포함한 DLC 박막의 마찰계수는 대개 0.2정도이다.

Ta-DLC 박막은 금속의 농도가 12 at.%이고 상대습도가 18~41%인 공기 분위기에서 마찰계수가 0.04였다.

W-DLC 박막은 금속의 농도가 13 at.% 이하일 때 상대습도가 40~80% 이면 마찰계수는 1.5였고 습도가 0.1%이하인 질소 분위기에서는 0.02였다. 텅스텐의 농도가 30 at.% 이상이 되면 습도가 높아지면 마찰계수가 낮아진다.

4.1.2. 마모특성

DLC 박막의 마모에 대한 연구는 마찰에 대한 연구에 비해 최근에 진행되고 있다.

Namura등^[19]은 하드 자기 디스크에 스퍼터링 방법으로 증착된 DLC 박막을 CSS(Constant Start-Stop) 시험 방법으로 Al₂O₃-TiC slider를 사용하여 파괴기구에 대해 연구하였다. Co-Cr과 permalloy가 스퍼터링방법으로 증착된 디스크 위에 20-30 nm의 DLC를 증착하였다. 시험은 습도가 15-20%에서 rise times이 2-24 sec인 조건에서 하였다. 가해준 하중은 5 mN이었다. 가속 시간과 감속 시간은 같았다. 이러한 조건에서 CSS 시험 동안 마모는 최소화 되었으나 피로균열에 의해 급격하게 디스크의 파괴가 일어난다. 균열은 판상으로 확장하며 디스크의 표면쪽으로 성장한다. 균열이 표면에 도달하면 갑작스럽게 표면층이 벗겨진다. 이는 높은 정지 마찰력과 dynamic load factor에 의해 반복되는 하중은 출발시 작용하는 힘을 증가시키기 때문이다.

Agarwal등^[20]은 스퍼터링방법으로 증착된 DLC 박막의 마모를 마모계수 K로 기술하였다. 마모계수 K는 slider의 수평 접촉 면적에 대해 pin-on-tester에서 만들어진 마모 track의 수직 단면의 비로 정의하였다. K값은 CoNi에 DLC 박막을 입힌 시편의 경우 5×10^{-6} , CoP에 DLC 박막을 입힌 시편이 경우 9×10^{-6} 였으며, CoP의 경

우 50×10^{-6} 이다. Magnetic metallic 박막에 DLC 박막을 증착하면 마찰계수가 증가하였음에도 불구하고 내마모성은 6배 이상 증가하였다. 마모는 선속도에는 무관하지만 수직하중과 회전수에 비례한다. DLC 박막의 마찰계수는 주로 비탄성적으로 영향을 미친다. Mechanical energy는 주로 격자결합이나 소성변형에 소모되기 보다는 비탄성적인 과정을 통하여 열로 소모된다. 전체 에너지의 아주 작은 분율만이 격자 결함을 형성하고 소성 변형을 야기시켜 거시적인 마모를 일으킨다.

Hilden등^[21]의 결과에 의하면 습도는 DLC 박막을 입힌 박막 자기 디스크의 수명에 큰 영향을 미친다. 파괴에 이르는 수명이 습도가 2%일 때는 2분이었던 것이 습도가 70%가 되면 1300분으로 증가한다. 이것은 습도가 증가함에 따라 마찰계수가 감소하기 때문이다.

Grill등^[21]은 아세틸렌을 사용하여 PACVD법으로 DLC 박막을 증착하여 pin-on-disk tribo-

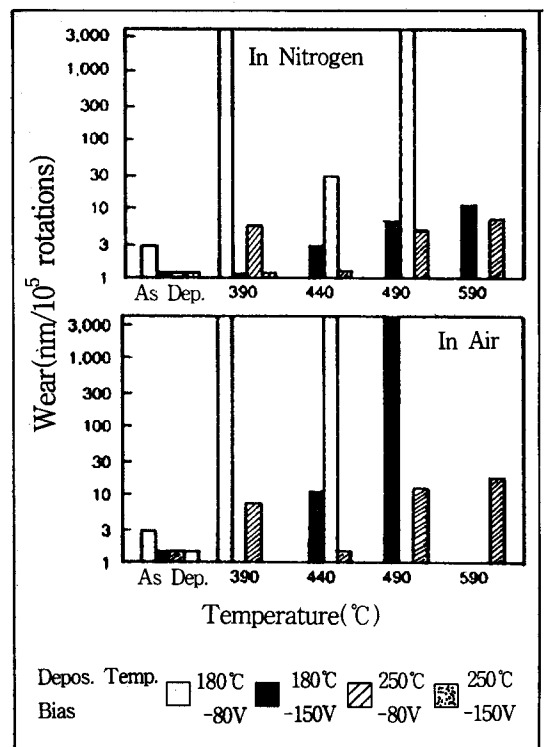


그림 1. 어닐링 온도에 따른 DLC 박막의 마모

meter 로 ball-bearing steel rider에 대해 습도 5%인 질소분위기와 습도 40-70%인 공기 분위기에서 Hertzian stress가 215 MPa인 조건으로 마모시험을 하였다. 회전수를 260,000회로 고정하고 마모 자국을 profilometer로 측정하였다. DLC 박막의 마모를 10^5 회전당 track의 깊이(nm)로 나타내었다.

그림 1에서 각각의 DLC 박막에서 몇 천번 회전한 후에 완전히 닳아버린 것은 3000이상으로 나타내고 있다. As-deposited 박막은 거의 마모가 일어나지 않고 있다. 390°C 어닐링한 후에는 -80V(d.c.)로 180°C에서 증착한 박막의 경우 질소와 공기 분위기에서 수천회 회전한 후에 모두 닳아져 버렸다. 250°C에서 -80V로 증착한 박막은 공기 분위기에서 440°C에서 어닐링 한 후에 모두 닳아 버렸으며 질소 분위기에서는 490°C에서 어닐링한 후에 모두 닳아 버렸다. -250V로 180°C와 250°C에서 증착한 박막은 질소 분위기에서 시험한 경우 390°C까지는 마모가 거의 일어나지 않았으며 590°C에서 어닐링하여도 내마모 특성을 여전히 보이고 있다. 습기가 있는 공기 분위기 내마모 특성은 감소한다. 180°C에서 -150V로 증착한 DLC 박막은 490°C에서 어닐링 하였을 때 내마모성을 완전히 잃어 버린다. 하지만 250°C에서 -150V로 증착한 DLC 박막은 590°C에서 어닐링 하여도 내마모성을 유지하고 있다. 이러한 결과는 DLC 박막의 마모는 그들의 마찰계수와 직접적으로 관련되어 있지 않다는 것을 보여주고 있다. 더욱이 다른 물리적 성질도 여러 가지 증착온도나 bias에 따라 큰 차이를 보이지 않고 있지만 내마모성과 열적 안정성은 증착 조건에 따라 크게 달라진다. DLC 박막을 높은 온도에서 증착할수록 그리고 더 높은 bias 전압을 걸어서 증착한 시편일수록 어닐링 후에도 높은 내마모성을 보인다.

Kim등^[8]은 r.f. PACVD법으로 증착한 DLC 박막의 마모속도를 silicon nitride ball에 대해서 pin-on-disk방법으로 측정하였다. 마모시험은 아르곤과 공기에서 다른 습도로 측정하였다. 습도가 50%일 때 마모속도는 각각 10^{-8} 과 10^{-7}

mm^3/Nm 였다. 건조한 아르곤과 공기 분위기 그리고 100% 습도의 공기 분위기에서 마모속도는 100배이상 낮았고 ball의 마모도 검출할 수 없었다. 계면에서 산화층이 기계적으로 잘려져 나간 입자들로부터 형성되어 슬라이딩 접촉면 사이에서 관찰되었다. 100% 습도의 공기에서 물분자는 마모된 가루에 강하게 응착되어 DLC 박막의 track에 dense layer를 형성하므로 마모 track에서의 산화를 억제한다. 50% 습도의 공기에서 생성된 가루는 산화된 hydrocarbon과 hydrated SiO_2 혼합물이었다. 그러나 이 가루는 loose하여 마모 자국을 덮지 못한다. 따라서 DLC 박막의 silicon nitride에 대한 마모는 마모 가루의 transfer layer에 의해 결정된다고 주장하였다. 건조한 아르곤 분위기에서는 마모가 응착(기계적) 마모에 의해 결정되지만 공기나 습도가 있는 분위기에서는 tribochemistry에 의해 결정된다. 저자는 여러 가지 시험조건에서 마모와 마찰계수 사이에는 연관성이 없음을 확인하였다.

Miyake등^[16]은 Si-DLC 박막과 fluorinated Si-DLC 박막에 대해 microtribology 연구를 하였다. 실리콘의 농도를 증가시키으로써 박막의 수명을 증가시킬 수 있었다. 가장 수명이 긴 박막은 실리콘의 농도가 10-20%일 때 였다. Microtribology 시험 조건에서 unfluorinated 박막에서 $7\mu\text{N}$ 의 하중일 때 마모 자국은 3nm인 반면에 fluorinated 박막에서는 마모 자국을 발견할 수 없었다. 하중이 증가함에 따라 마모는 증가하였고 모든 하중에 대해 fluorinated 박막에서의 마모가 더 낮았다.

Oguri & Arai^[17]은 Si-DLC 박막에 대해 steel rider의 마모는 DLC 박막과 같으나 DLC 박막보다 마모가 더 잘 된다고 보고하였다.

Aksenov등^[13]에 의하면 vacuum arc discharge로 증착된 DLC 박막은 공기와 진공 모두에서 뛰어난 내마모성을 가진다. 가장 좋은 내마모성을 가지는 DLC 박막은 가장 경도가 높을 때이다. DLC 박막의 증착은 abrasive glass-reinforced polymer의 drilling동안 공구강으로 만

들어진 drill의 수명을 1.5-3배 증가시킨다.

Turning titanium을 위한 carbide tool의 수명을 4배 증가시킨다. 경화된 공구강의 burnisher에 증착된 DLC 박막은 비철금속의 거칠기를 2-3단계 낮출 수 있다.

Tochitsky등^[14]은 steel parts에 arc-discharge-deposited DLC 박막을 증착하여 공구의 service 수명을 3-40배 증가시킬 수 있다.

Marchon & Khan^[22]은 magnetron sputtering 법으로 DLC 박막을 30nm 증착하였다. STM (Scanning Tunnelling Microscope)로 표면사진 및 분광영상을 얻었다. 분광영상에서 dI/ds (I 는 tunnelling current, s 는 tip-to-surface distance)는 박막의 화학성질인 work function의 분포를 알려준다. dI/ds 의 fluctuation이 심한 영역이 관찰되었으며 스퍼터링법으로 증착된 DLC 박막의 구조가 sp^2 와 sp^3 가 섞여 있음을 나타낸다. 내구성이 좋지 않은 박막에서는 원자배열이 short-range graphite order를 보인 반면에 내구성이 좋은 DLC 박막에서는 완전히 무질서한 원자배열을 보여주고 있었다. 더 나은 기계적 성질을 가지는 DLC 박막에서는 분광영상이 매우 균일하였으며 이는 박막의 미세조직이 균일함을 보여주는 것이다.

Me-DLC 박막에서의 마모거동중 W-DLC 박막에서 텅스텐의 농도가 12 at.%일 때 steel에 대해 증착된 디스크의 슬라이딩의 속도가 100배 정도 낮아졌으며 슬라이딩의 상대편에의 마모도 급격하게 감소하였다. TiN이나 TiAlN 박막에서 steel에 대해 마모시험을 하였을 때에는 steel ball의 심각한 마모가 일어났으며 steel이 nitride 박막으로 옮겨 갔다. 그러나 W-DLC 박막에서는 그러한 steel의 transfer가 일어나지 않았다.

Dimigen & Klages^[23]은 Me-DLC 박막의 연마 마모 속도를 $5\mu\text{m}$ 크기의 Al_2O_3 입자를 사용하여 측정하였다. W-DLC 박막에서 W의 농도가 13 at.%일 때(가장 낮은 마찰계수를 나타내었던 조성) 마모속도가 가장 낮았다. 이 연마 마모 속도는 TiAlN의 연마 마모 속도보다 2배 낮고

TiN에 비해서는 8배가 낮은 것이다. 그러나 W-DLC 박막의 연마 마모 속도는 순수한 DLC 박막의 연마 마모 속도에 비해서는 2배가 높다.

낮은 에너지를 가지는 표면(low S/H ratio)과 비교적 강하게 cross-linked 미세조직의 결합은 높은 경도와 높은 H/E를 나타내며 Me-DLC 박막에 대해서 낮은 응력과 낮은 마찰계수 및 낮은 마모를 설명할 수 있다.

4.1.3. DLC 박막의 트라이볼로지 특성 요약

DLC 박막과 그들의 파생물들의 뛰어난 트라이볼로지 성능은 양호한 특성들의 결합 때문이다. 세라믹 같은 특성(높은 경도)과 폴리머 같은 특성(높은 탄성과 H/E 그리고 낮은 표면에너지)을 동시에 가지고 있다. DLC 박막과 그 파생물들이 증착방법에 따라 많은 편차를 보이긴 하지만 몇가지 공통적인 특성을 가지고 있다. PACVD로 증착된 hydrogenated DLC 박막의 마찰계수는 습기가 있는 질소나 산소분위기에서도 낮은 값을 보이며 건조한 질소 분위기나 고진공에서는 극도로 낮은 반면에 건조한 산소 분위기에서는 매우 높게 나타난다. 고온에서 어닐링하는 동안 수소의 방출은 고진공에서 마찰계수의 뚜렷한 증가로 나타나지만 습기가 있는 분위기에서는 약간 변할 뿐이다.

고진공이나 불활성 분위기에서 이들 박막의 마찰 거동은 다이아몬드와 유사하다. 그러나 습기가 있는 분위기에서 그들의 거동은 흑연과 유사하다. 마찰 거동의 혼합된 양상을 보이는 것은 hydrogenated carbon film에서 sp^2 와 sp^3 carbon hybridization의 혼합체임을 반영한다.

다른 방법으로 증착된 DLC 박막의 거동은 덜 체계적이다. 하지만 vacuum-arc-deposited 박막은 고진공에서 마찰계수가 매우 낮았고 몇몇 스퍼터링으로 증착된 박막은 건조한 산소와 질소 분위기에서 PACVD 박막과 유사한 거동을 나타내었다. Sputtered DLC 박막의 마찰 거동은 이 박막이 다이아몬드보다 흑연에 가까운 것임을 보

여주고 있다.

DLC 박막의 표면에너지를 불소화(fluorination)에 의해 낮춤으로써 그들의 마찰계수를 낮출수 있다. 모든 DLC 박막의 마찰은, 특히 많은 sliding이 일어난 후, interfacial transfer layer의 형성에 의해 조절됨을 보여주고 있다. 그 특성은 분위기와 sliding partner에 따라 달라진다.

DLC 박막의 내마모성은 박막의 증착조건에 따라 크게 달라진다. 보고된 결과들로는 내마모성과 마찰계수 사이의 연관성을 파악할 수 없었다. 그러나 마찰에 영향을 주는 interfacial transfer layer는 마모 거동에도 영향을 주는 것 같다. 시험하는 분위기는 마모 기구가 기계적(응착적)인 것인지 tribochemical 인지를 결정하고 마모 정도에도 영향을 미치고 있다.

마찰계수와 더불어 DLC 박막의 마모 거동에 가장 큰 영향을 미치는 것은 기판과 DLC 박막의 응착력(adhesion)이다. 기판의 준비과정에 의해 조절될 수 있고 증착조건에 의해 조절될 수 있는 이 인자는 대부분의 경우 직접 설명되지 않고 있다.

4.2 MoS₂ 박막

MoS₂ 박막은 사용중에 원래의 두께에 비해 치밀해지고 이중 얼마는 마모에 의한 가루로서 손실된다. 다음 단계에서 내구성은 분위기에 매우 민감하게 된다. 수분이 있을 때에는 항상 내구성이 급격히 저하된다. 산소가 있을 때 sliding 시험을 행하면 MoS₂ 박막은 주로 MoO₃로 산화되어 손실된다. 아르곤에서는 MoS₂ 판상의 기계적 유동(mechanical flow)에 의해 고갈된다. 공기나 아르곤에서 MoS₂ 박막을 사용할 때 기포가 발생하는 표면 특징이 있다. 이 기포가 찢어지면 기판이 드러나게 되어 파괴에 이른다. 공기에서는 기포가 산화 때문에 일어난다. 그리고 이것은 수분이 있는 공기일 때보다 건조한 공기에서 더 빨리 일어난다. 불활성 가스에서도 기포가 발생한다고 보고되고 있으며 이는 descaling과 같은

기계적 원인이 작용한 것으로 사료되고 있다. 기포의 형성은 정성적으로 이해되고 있긴 하지만 아직 핵생성과 성장에 대한 정량적인 모델이 제시되지 못하고 있다.

MoS₂ 박막은 전형적인 마모 거동과 달리 특수한 두가지 형태의 마모 양상을 나타낸다.

(1) sliding 초기 단계에서 가장 윗쪽에 있는 판상 결정립들(platelet)이 표면과 평행하게 재배열한다. 이 판상 결정립들은 공공이 많은 막을 치밀하게 해주는 단순한 변형만을 겪거나 표면으로부터 떨어져 나가는 파괴과정을 겪게 된다. 마모를 겪는 트랙으로부터 판상 결정립이 떨어져 나가는 손실은 다음 네가지 과정중의 하나로 일어난다.

① Film transfer to a (stationary) counterface : 초기의 bare surface는 한 바퀴 정도만 큼만 미끄러져도 transfer film을 형성할 수 있다. MoS₂ 박막과 분위기와 반응물로 형성된 박막에서는 화학반응에 의해 상대표면에 결합이 일어난다. Transfer film은 증착면의 많은 손실없이도 상대표면에 수 마이크론정도의 두께로 성장할 수 있다. transfer film은 초기의 증착면과는 무관하게 미끄러지는 면을 따라 평행하게 놓이게 된다.

② Abrasion by transfer film : Transfer film 자체가 마모를 야기시킬 수 있다. 단단한 Fe₃O₄ 입자들은 MoS₂ transfer film에 박히게 되고 박막층에 대해 마모제로 작용한다.

③ Transverse flow : lateral flow에 의해 가운데에서 가장자리쪽으로 MoS₂ 입자나 platelet의 이동이 일어나 점진적인 마모가 일어난다.

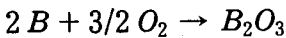
④ Oxidation and ejection of oxide debris : 공기중에서 사용하는 MoS₂ 박막의 산화양상은 3가지가 있다. (a) 표면 산화물은 코팅층을 벗겨낼수 있고 ball로 transfer시킨다 : 부식마모 mode이다. (b)산소는 코팅층을 투과하여 응착력을 약화시킬 수 있다. MoO₃와 MoS₂의 혼합체는 MoS₂보다 응착력을 약화시킨다. 이러한 마모거동은 가장 빨리 코팅층을 파괴시킨다. (c) Blister

formation에 의해 일어난다.

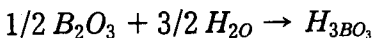
(2) 다른 마모양상은 기포에 의한 마모로 판상 결정립 마모 양상에서 일어나는 물질손실보다는 입자 분리로 설명한다. 두가지 기포 마모가 있다. ① 산화에 의해 기포가 생성되는 것이다. 공기중에서 사용되는 두꺼운 MoS₂에서 뚜렷하다. MoS₂가 산화되어 MoO₃와 SO₂로 될 때 만들어지는 기공 주위에 기포가 생성되는 것으로 추측된다. 기공은 MoO₃의 체적이 MoS₂의 체적에 비해 10%정도 작기 때문에 생기는 체적차이에 의해 발생하고 기포는 SO₂가스가 기공을 채움에 따라 성장해간다. 기포의 파괴는 결국 입자가 떨어져 나가도록 한다. ② 기계적인 방법으로 형성된 blister의 파괴이다. 이것은 아르곤과 같이 산소가 없어서 산화가 일어날 수 없는 조건에서 blister가 발생하는 경우이다. 이것은 다른 solid lubricant에서와 같다. Blister의 생성과 터지는 현상은 국부적인 응력집중과 spalling, fatigue, 내부응력등과 관련있다.

4.3. Boric Acid 박막

Borided steel의 표면은 높은 내마모성과 내부식성을 가지는 반면에 마찰계수가 높다. 이러한 Borided steel을 750℃에서 5분간 공기중에서 열처리하면 Fe에 비해 B의 확산계수가 훨씬 빠르므로 표면의 산소와 B가 우선적으로 반응하여 B₂O₃층을 형성한다. 얇은 B₂O₃층을 형성한후 상온으로 공랭시키면 공기중의 수분과 다시 반응하여 H₃BO₃ 박막을 형성한다. 이들의 열역학 반응식은 다음과 같다.



$$\Delta H_{1023} = -1218 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298} = -45.1 \text{ kJ/mol}$$

표면에 H₃BO₃ 박막이 형성되어 있는 시편을 40-50%의 상대습도를 가진 공기중에서 측정 한 마찰계수는 0.03~0.05였다.

4.4. 다층박막 구조

물질의 강도는 급격한 파괴나 심한 변형없이 큰 하중을 견딜수 있는 능력으로 정의된다. 물질의 강도를 높이기 위한 연구의 일환으로 전위밀도와 전위 이동의 장애물을 조절하는 것이 중요한 방법으로 인식되어 왔다. 전위의 이동을 어렵게 하는 방법중의 하나로 다층박막을 교대로 증착시키고 있다. 이때 각 층의 두께는 대개 nanometer 정도이다. 용어의 혼란을 방지하기 위해 이러한 구조를 미세층상구조(microlaminate)라고 하자.

미세층상구조에서는 재료의 본래 강도에 비해 훨씬 강도가 높아지는데 이에 대한 이유로서 Hall-Petch관계식^[24]으로 설명하는 연구자들과 Koehler이론^[25]으로 설명하는 연구자들이 있다.

Hall-Petch관계식은 실험식으로서 다음과 같다.

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-n}$$

σ_y : Flow stress

σ_o : Friction stress

k : constant

d : Average spacing between the barriers to dislocation motion

n : 1/2 for low temperature working condition of metals

미세층상구조에서 d 는 층사이의 두께에 해당한다. Bunshah등^[26-29]은 금속/금속 구조로는 Cu/Ni, Cu/Fe, Cr/Cu 및 Ti/Ni을 금속/세라믹 구조로는 Ni/TiC를 세라믹/세라믹 구조로는 TiC/

Al/AlN, Ta/TaC에 대해 연구하였다. 이들의 결과는 모두 강도가 $d^{1/2}$ 에 직선적으로 비례하는 것을 확인하였다.

Koehler는 미세층상구조에서 전위의 이동에 대한 몇가지 경계조건을 설정함으로써 보다 이론적인 강화기구를 제안하였다.

$$\sigma_y \approx (1/2) (1 + Y_A/Y_B) (\mu_B/8\pi) (\mu_A - \mu_B) / (\mu_A - \mu_B)$$

Y_A, Y_B : Young's moduli of materials
 μ_A, μ_B : Shear moduli of materials

Lehoczky^[33]는 Al/Cu와 Al/Ag에서 항복강도가 층의 두께가 230nm이하일 때 윗식에서 구한 이론치에 접근함을 확인하였다.

재료의 강도가 높아지게 되면 마모특성이 향상된다. 따라서 박막재료의 트라이볼로지 특성을 향상시키기 위하여 이러한 다층구조의 박막재료 개발에 대한 연구가 병행되어야 한다.

5. 결론

수소를 포함한 DLC는 탄소의 공유결합이 낮은 마찰계수를 가질 수 있도록 하는 흑연과 같은 구조인 sp^2 결합구조와 내마모성을 가지도록 하는 다이아몬드와 같은 구조인 sp^3 결합구조를 동시에 가질수 있기 때문에 저마찰계수와 내마모를 동시에 구현할수 있다.

트라이볼로지에 사용되는 물질은 통상적으로 금속, 세라믹, 폴리머로 나눌 수 있다. Me-DLC 박막의 경우 경도(H)는 세라믹 수준이나 Young's modulus(E)는 세라믹보다 훨씬 낮다. 따라서 H/E는 비교적 높아서 폴리머와 유사하다. Me-DLC 박막의 표면에너지(S)는 금속의 농도가 낮을 때는 금속이나 세라믹보다는 폴리머와 유사하다. H/E와 S/H(세가지 물질과 비교해서 가장 낮다)으로써 Me-DLC 박막이 응착이 잘 안되고 마찰계수가 낮으며 마모가 잘 일어나지 않는 이유를 설명할 수 있다. 이것은 여러 형태의 DLC 박막의 뛰어난 tribological 특성을 설명해 줄 수 있다.

즉, 세라믹과 같은 높은 경도와 폴리머처럼 뛰어난 탄성등을 동시에 구현할 수 있기 때문이다.

저마찰계수를 가지면서 내마모 특성을 만족시키는 재료를 개발하기 위하여 미소층상구조로 설계하는 방법도 많은 연구가 진행되고 있으며 앞으로 가장 유망할 것으로 예측된다.

참고 문헌

- [1] Jost H.P., Wear, Vol. 136, 1 (1990).
- [2] Dischler B., Solid State Commun., Vol. 48, 105 (1983).
- [3] Robertson J., Adv. Phys., Vol. 35, 317 (1986).
- [4] Enke K., Appl. Phys. Lett., Vol. 36, 291 (1980).
- [5] Weissmantel C., Bewillgua K., Breuer H., Dietrich D., Ebersbach U., Erier H.J., Rau B. and Reisse G., Thin Solid Films, Vol. 96, 31 (1982).
- [6] Memming R., Tolle H.J. and Wierenga P.E., Thin Solid Films, Vol. 143, 31 (1986).
- [7] Miyoshi K., Surf. Coat. Technol., Vol. 44, 799 (1990).
- [8] Kim D.S., Fischer T.E. and Gallois B., Surf. Coat. Technol., Vol. 49, 537 (1991).
- [9] Grill A., Patel V. and Meyerson B.S., Surf. Coat. Technol., 49, 530 (1991).
- [10] Marchon B., Heiman N. and Khan M.R., IEEE Trans. Magn., Vol. 26, 168 (1990).
- [11] Strom B.D., Bogy D.B. Bhatia C.S. and Bhushan B., ASME J. Tribol., Vol. 113 689 (1991).
- [12] Hilden M., Lee J., Ouano G., Nayak V. and Wu A., IEEE Trans. Magn., Vol. 26, 174 (1990).
- [13] Aksenov I.I. and Strel'nitskij V.E., Surf.

- Coat. Technol., Vol. 47, 98 (1991).
- [14] Tochitsky E.I., Stanishevskii A.V., Akulich V.V., Selifanov O.V. and Kapustin I.A., Surf. Coat. Technol., Vol. 47, 792 (1991).
- [15] Hirvonen J.P., Koskinen J., Lappalainen R., Anttila A. and Trkula M., J. Electron. Mater., Vol. 20, 127 (1991).
- [16] Miyake S., Kaneko R., Kikuya Y. and Sugimoto I., J. Tribol. Trans. ASME, Vol. 113, 384 (1991).
- [17] Oguri K. and Arai T., Surf. Coat. Technol., Vol. 47, 710 (1991).
- [18] Itoh A., Hibi S., Hioki T. and Kawamoto J., J. Mater. Res., Vol. 6, 871 (1991).
- [19] Namura K., Ota H., Inanaga K. and Ohmae N., Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Media, STLE Spec. Publ., Vol. 26, 81 (1989).
- [20] Agarwal A.K., Shih C.Y., Harper M.A. and Bauer C.L., Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Media, STLE Spec. Publ., Vol. 26, 8 (1989).
- [21] Grill A., Patel V. and Meyerson B.S., J. Electrochem. Soc., Vol. 138, 2362 (1991).
- [22] Marchon B. and Khan M.R., IEEE Trans. Magn., Vol. 27, 5067 (1991).
- [23] Dimigen H. and Klages C.P., Surf. Coat. Technol., Vol. 49, 543 (1991).
- [24] Prtch N.J., J. Iron Steel Inst., Vol. 174, 25 (1951).
- [25] Koehler J.S., Phys. Rev. B, Vol. 2, 547 (1970).
- [26] Bunshah R.F. and Movchan B.A., et. al., Thin Solid Films, Vol. 72, 261 (1980).
- [27] Bunshah R.F. and Movchan B.A., et. al., Thin Solid Films, Vol. 112, 227 (1984).
- [28] Bunshah R.F. and Movchan B.A., et. al., Thin Solid Films, Vol. 107, 345 (1983).
- [29] Bunshah R.F. and Movchan B.A., et. al., Thin Solid Films, Vol. 97, 215 (1982).
- [30] Springer R.W. and Catlett D.S., Thin Solid Films, Vol. 54, 197 (1978).
- [31] Springer R.W. and Hosford C.D., J. Vac. Sci. Technol., Vol. 20, 462 (1982).
- [32] Springer R.W., Ott N.L. and Catlett D.S., J. Vac. Sci. Technol., Vol. 16, 878 (1979).
- [33] Lehoczky S.L., Phys. Rev. Lett., Vol. 41, 1814 (1978).