

나노복합체 nc-TiN/a-Si₃N₄ 코팅막의 합성 및 기계적 성질

김광호, 윤석영, 김수현, 이건환*

부산대학교 재료공학부, *한국기계연구원 표면기술연구부

Synthesis and Mechanical Properties of nc-TiN/a-Si₃N₄ Nanocomposite Coating Layer

K. H. Kim, S. Y. Yoon, S. H. Kim, and G. H. Lee *

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University,
Busan 609-735, Korea

*Surface Technology Department, Korea Institute of Machinery & Materials,
Changwon 641-010, Korea

Abstract

The Ti-Si-N coating layers were synthesized on SKD 11 steel substrate by a DC reactive magnetron co-sputtering technique with separate Ti and Si targets. The high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses for the coating layers revealed that microstructure of Ti-Si-N layer was nanocomposite, consisting of nano-sized TiN crystallites surrounded by amorphous Si₃N₄ phase. The highest hardness value of about 39 GPa was obtained at the Si content of ~11 at.%, where the microstructure had fine TiN crystallites (about 5nm in size) dispersed uniformly in amorphous matrix. As the Si content in Ti-Si-N films increased, the TiN crystallites became from aligned to randomly oriented microstructure, finer, and fully penetrated by amorphous phase. Free Si appeared in the layers due to the deficit of nitrogen source at higher Si content. Friction coefficient and wear rate of the Ti-Si-N coating layer significantly decreased with increase of relative humidity. The self-lubricating tribo-layers such as SiO₂ or Si(OH)₂ seemed to play an important role in the wear behavior of Ti-Si-N film against steel.

Key words : Ti-Si-N, Nanocomposite, Hardness, Wear

1. 서 론

TiN 코팅막은 지난 수십 년 전부터 현재까지 대표적인 기계코팅막으로서 실용화되었으며 각종 공구, 금형, 기계부품 등에 적용되어 수명과 성능을 크게 증가시키는데 기여하여 왔다. TiN 코팅막은 고인성,

고경도, 낮은 마찰계수, 우수한 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있으며 코팅막의 제조단가가 저렴하여 광범위하게 상용화되어 왔다.¹⁾ 그러나 최근 들어 산업생산성을 향상시키기 위한 건식고속가공이 채택되어지고 이에 따른 고온환경(500 이상)에서 TiN 코팅막은 산화되어버린다.^{2, 3)} 따라서 내산화성 및

기계적 특성이 더욱 우수한 다성분계 코팅막의 개발이 진행되어왔으며, Ti-Al-N 코팅막이 대표적인 예이다.^{4, 5)}

한편 최근 많은 연구가 진행되고 있는 Ti-Si-N 코팅막은 나노복합체 특성으로 인하여 40 GPa 이상의 고경도를 갖는 것으로 알려져 있으며 고온 내산화성도 우수한 것으로 알려져 있다.⁶⁻¹⁰⁾ Ti-Si-N 코팅막은 현재까지 주로 플라즈마화학 증착법에 의해 합성되어 그 특성평가가 이루어지고 있다.⁶⁻⁸⁾ Ti-Si-N 코팅막의 고경도 특성은 나노복합체 모델로 설명¹¹⁾되고 있으나 코팅막 미세구조의 직접적인 관찰은 크게 부족한 상태이며 Si 함량에 따른 기계적 성질 변화에 대한 체계적 연구가 더욱 필요한 실정이다.

본 연구에서는 스퍼터링 기법을 이용하여 Ti-Si-N 코팅막을 합성하였으며, 나노복합체의 미세구조, 결정성, 화학적 결합상태 등을 체계적으로 분석하였다. Si 조성에 따른 기계적 성질을 비교하였으며 상대습도에 따른 마모거동을 연구하였다.

2. 실험 방법

Ti-Si-N 박막은 SKD 11 합금강위에 Ar/N₂ 혼합 기체를 사용하여 DC reactive magnetron sputtering 공정으로 증착되었다. 코팅시스템은 그림 1과 같이 원통형의 스퍼터링 챔버에 티타늄(Ti)과 실리콘(Si) 타겟을 각각 분리시켜 Ti/Si 비의 조절이 용이하도록 설치하였고, 챔버 외벽에 magnet를 장착하여 증착 영역을 조절하였다. 기판은 아세톤과 알코올을 이용한 초음파 세척을 통하여 세정되었고, 증착 전에 기본 진공도를 7×10^{-4} Pa 이하로 하여 Ar 스퍼터링을 수행하였다. 코팅 작업압력은 4.3×10^{-1} Pa로 유지하였으며 반응성을 높이기 위하여 N₂ 가스를 기판 부근에서 주입하였다. 코팅막내의 Si 함량은 타겟에 인가되는 전류의 양으로 조절하였고 모든 코팅막의 증착시 바이어스 전압은 -25V, 증착시간은 2시간, 증착온

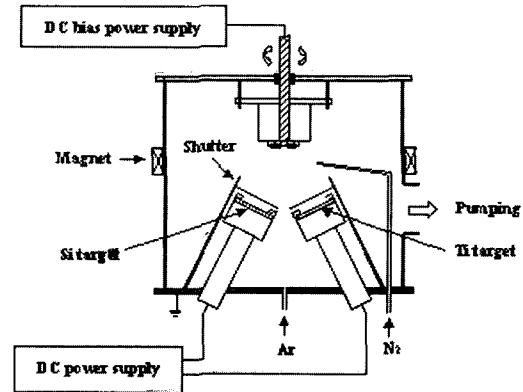


Fig. 1 Schematic of DC reactive magnetron sputtering system with separate targets.

도는 200°C로 유지하였고 타겟과 기판간의 거리는 150mm로 일정하게 하였다.

박막의 결정구조는 Cu K α 선 (25kV and 10mA)을 이용한 X-ray 회절법(Rigaku, D/Max-2400 diffractometer)으로 분석하였으며, 미세구조는 고분해능의 투과전자현미경(FE-TEM; JEOL, JEM-2010F)을 사용하여 관찰하였다. 코팅막의 두께는 스타일러스(α -STEP)로 측정하였고, Si 결합 특성은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)로 분석하였다. 코팅막의 경도는 30mN 하중 하에서 미세 Vickers경도기(Akashi, MZT)를 사용하여 측정하였으며 내마모 특성은 ball-on-disc 형태의 장치를 이용하여 수행하였다. 내마모시험은 수직 하중이 가해지는 볼이 회전하는 시험편에 접촉하여 직경 10mm 정도의 원형 마모 트랙을 생성할 때의 마찰력 및 마모량을 측정하였다. 마모시험은 25°C에서 수행하였으며 마모 상대재로서 직경 6mm의 일반 강구를 사용하여 1N의 수직하중 하에서 행하였다. 선형이동속도는 0.3m/s, 이동거리는 1000m로 각각 고정하였고 상대습도를 5%에서 85%까지 변화시켰다. 마모 손실은 마모 시험한 후 부스러짐(debris)을 제거하고 마모전·후 무게를 측정하여 구하였다. 박막의 마모량은 마모손실을 전체 이동거리인 1000m로 나누어 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti-Si-N 코팅막의 미세구조 및 경도

그림 2에 Si 함량에 따른 Ti-Si-N 코팅막의 X선 회절패턴을 나타내었다. Si의 함량이 4.6 at.%에서는 높은 배향성을 갖는 전형적인 TiN 회절피크가 관찰되었다. 그러나 Si 함량이 증가함(7.6 at.%)에 따라 (111), (200), (220), (311)의 다배향성을 갖는 미세조직 회절패턴이 나타났으며 Si₃N₄ 등의 피크는 발견되지 않았다. 또한 Si 함량이 더욱 증가함에 따라 TiN 회절피크의 강도 감소와 더불어 퍼짐(broadening)현상이 나타나 비정질상의 회절패턴으로 변화함을 알 수 있다. 그림 2의 결과로부터 질화실리콘은 비정질상으로 증착이 되며 TiN은 다결정체이며 Si의 함량의 증가에 따라 TiN의 입자크기는 감소하는 것으로 예측할 수 있다. 그림 3은 Si 함량에 따른 코팅막의 미세경도를 나타내었다. Si 함량이 7.6 at.% 일 때 경도는 약 30 GPa로서, 이것은 기존 PVD-TiN 코팅막이 갖는 20-22 GPa의 경도값

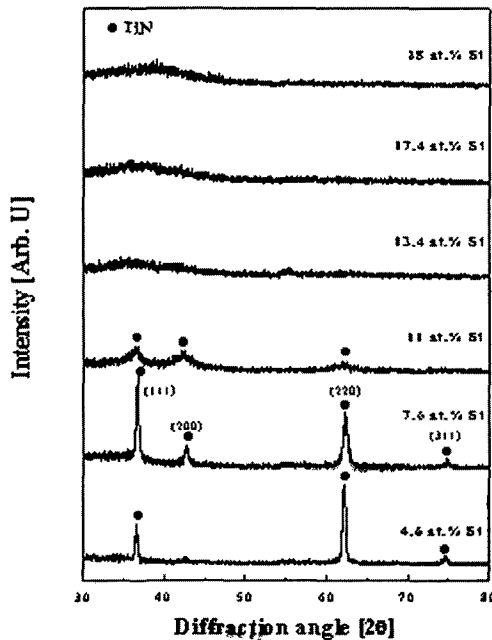


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ti-Si-N coating layers with various silicon contents.

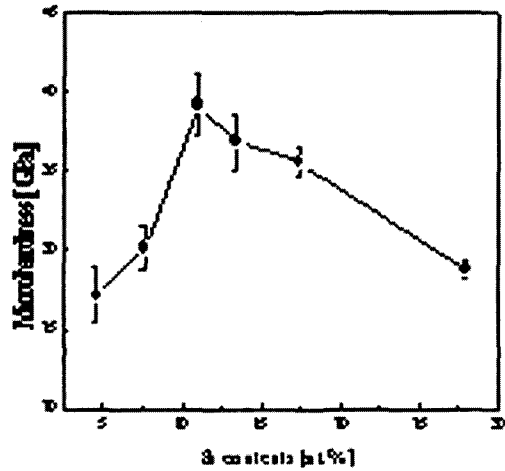


Fig. 3 Microhardness value as a function of Si content in Ti-Si-N coating layers.

과 비교하여 상대적으로 높은 값을 나타내었다.¹²⁾ 또한 Si 함량이 11 at.%에서는 약 39 GPa의 최대 경도를 나타내었고 그 이상의 첨가량에 대해서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 Ti-Si-N 코팅막의 경도가 Si 농도의 변화에 크게 의존하고 있음을 나타낸다.

그림 4에 Ti-Si-N 코팅막의 미세조직에 대한 고분해능 TEM 사진과 전자회절패턴을 나타내었다. Si 함량이 7.6 at.%인 코팅막의 경우(그림 4a) 비정질상으로 둘러싸인 나노결정체(nano-crystallites)로 구성된 복합체임을 알 수 있다. 전자현미경의 마이크로 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석으로부터 비정질상은 실리콘 질화물이며 결정체는 TiN상임을 알 수 있었다. 코팅막의 최대경도를 보이는 Si 함량이 11 at.%인 경우(그림 4b)는 수 나노미터 크기의 미세한 TiN 결정이 비정질 매트릭스에 비교적 균일하게 잘 분포되어 있는 나노복합체를 보이고 있다. 그러나 Si 함량이 28 at.%로 더욱 증가된 경우 전자회절패턴 및 TEM 사진으로부터 TiN 결정이 거의 비정질상으로 미세화된 것을 알 수 있다. 그림 5는 Ti-Si-N 코팅막의 결합 특성을 조사하기 위하여 XPS 분석을 수행한 결과이다. Ti 2p와 Si 2p에 해당하는 전자결합에너지가 각각 455.6 eV,

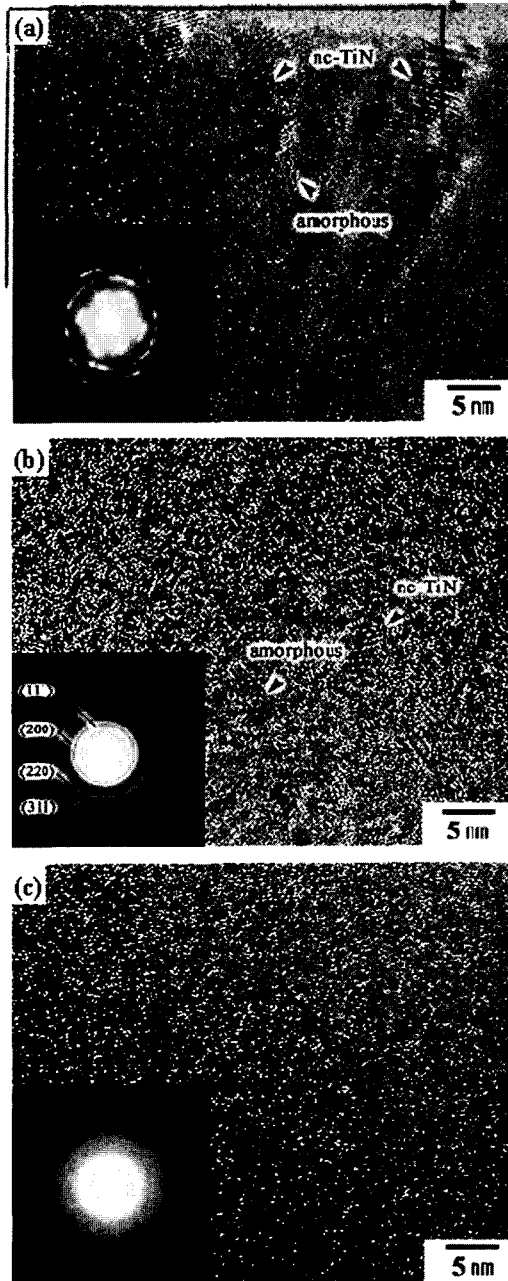


Fig. 4 Cross-sectional high resolution TEM images and their electron diffraction patterns for Ti-Si-N coatings having Si content of (a) 7.6 at.% (b) 11 at.% (c) 28 at. %

101.8 eV에서 나타났으며 이러한 값들은 화학양론적 TiN과 Si_3N_4 의 결합에너지와 일치하였다.¹³⁾ 고분

해능 TEM 및 XPS 분석을 통하여 얻은 실험결과를 종합하면, 본 연구에서 합성된 Ti-Si-N 코팅막은 비정질 Si_3N_4 의 기지에 미세한 TiN 결정체들이 분산되어 있는 나노복합체(nc-TiN/a- Si_3N_4)로 합성되었음을 알 수 있다. 한편 그림 5의 XPS 결과에서 Si 함량이 13.4 at.% 이상으로 증가될 때, fee Si (Si 2p, 99.3eV)에 해당하는 피크¹³⁾가 일부 관찰되기 시작하고 그 피크의 크기가 증가하고 있다. 이는 Si 소스의 양이 크게 증가함에 따라 챔버내의 질소량이 상대적으로 작게 되어 질화과정이 완성되지 못하였기 때문으로 생각된다.

그림 3에서 Ti-Si-N 코팅막의 경도가 기존의 TiN 보다 월등하게 높은 값을 갖는 이유는 Ti-Si-N 코팅막이 나노복합체의 특성을 갖기 때문이라고 판단되며, Si 함량의 증가와 함께 경도가 계속 증가하는 이유는 Hall-Petch eq.에서 설명되어지는 바와 같이 TiN 결정의 미세화에 기인한다고 볼 수 있다.¹⁴⁾ 한편, Si 함량이 11 at.% 이상으로 증가할 때 다시 경도가 감소하는 이유는 다음의 두 가지로 설명되어질 수 있다. 그림 5의 결과에서 높은 Si 함량의 Ti-Si-N 코팅막에 경우 질화되지 않은 free Si이 존재하여 상대적으로 강도가 저하되기 때문이며, 또 다른 설명으로서 Si 함량이 증가함에 따라 비정질상의 Si_3N_4 두께가 점차 증가하여 복합체의 특성이 기지를 이루고 있는 비정질상의 물성에 점차 영향을 받기 때문으로 생각된다.

3.2 Ti-Si-N 코팅막의 마모거동

그림 6에 Si 함량이 11 at.%인 Ti-Si-N 코팅막에 대하여 상대재질로서 강재에 대한 마찰계수를 나타내었다. 상대습도를 증가시키에 따라 평균 마찰계수는 감소하였다. 상대습도가 낮아 매우 건조한 분위기에서는 마찰계수가 높고 마찰계수의 변동폭도 컸으나 습도가 증가할수록 마찰상태가 안정화되었으며 마찰계수도 감소하였다. 그림 7에 상대습도에 따른 평균 마찰계수와 마모량의 변화를 나타내었다. 상대습도가 5%에서 85%로 증가함에 따라 평균 마

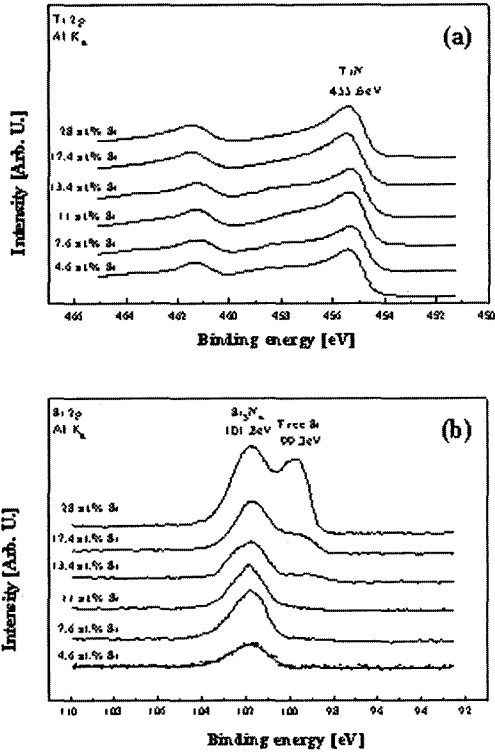


Fig. 5 PS spectra of (a) Ti 2p and (b) Si 2p for Ti-Si-N coating layers with various Si contents.

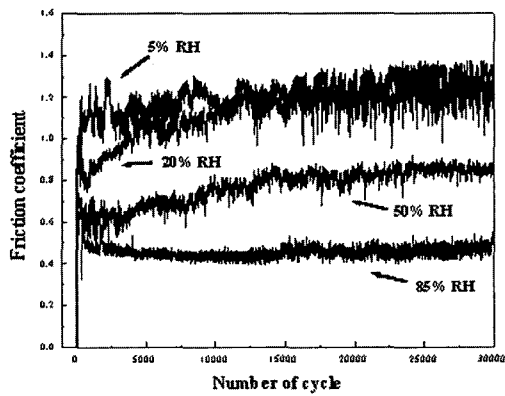


Fig. 6 Friction variation with number of cycle for the Ti-Si-N coating layer with Si content of 11 at.% at different relative humidities.

찰계수는 1.2에서 0.5로 감소하였고 코팅막의 마모 량도 2.0×10^{-6} g/m에서 1.2×10^{-6} g/m 로 감소하였 다. 그림 8에 상대습도의 변화에 따른 마모 트랙의

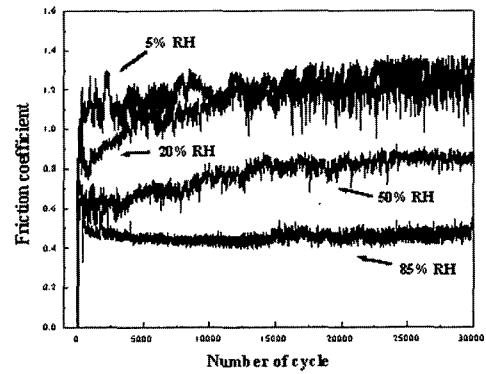


Fig. 7 Variation of the average friction coefficient and wear rate at different relative humidities of the Ti-Si-N coating layer with Si content of 11 at.%.

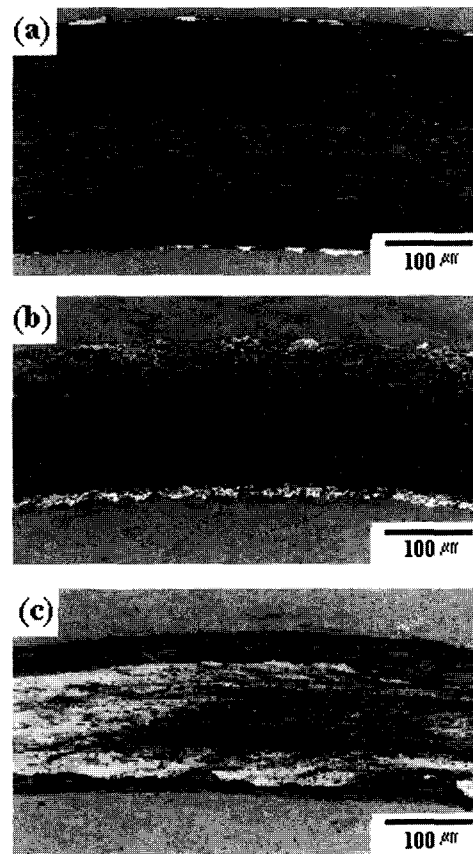


Fig. 8 Morphologies of the Ti-Si-N coating layer with Si content of 11 at.% after wear test at different relative humidities, (a) 20%, (b) 50%, (c) 85%

광학 현미경 사진을 나타내었다. 상대습도가 증가함에 따라 마모트랙의 폭은 감소하였다. 이러한 거동은 상대습도의 증가에 따라 마찰계수와 마모량이 감소하는 현상과 일치하였다. Ti-Si-N 코팅막의 마모 거동을 위하여 마모트랙을 SEM으로 관찰하고 마모 부스러짐(debris)의 조성을 EDS로 분석한 결과를 그림 9에 나타내었다.

마모트랙의 SEM 사진(그림 9a, 9b, 9c)에서 상대습도가 증가함에 따라 마모 표면이 더 부드러워지는 것을 관찰할 수 있었다. EDS 분석에서는 마모 부스러짐은 주로 Fe, Cr, Ti, Si, O 로 구성되어 있고 상대습도가 증가함에 따라 Si와 O가 상대적으로 증가하였다.

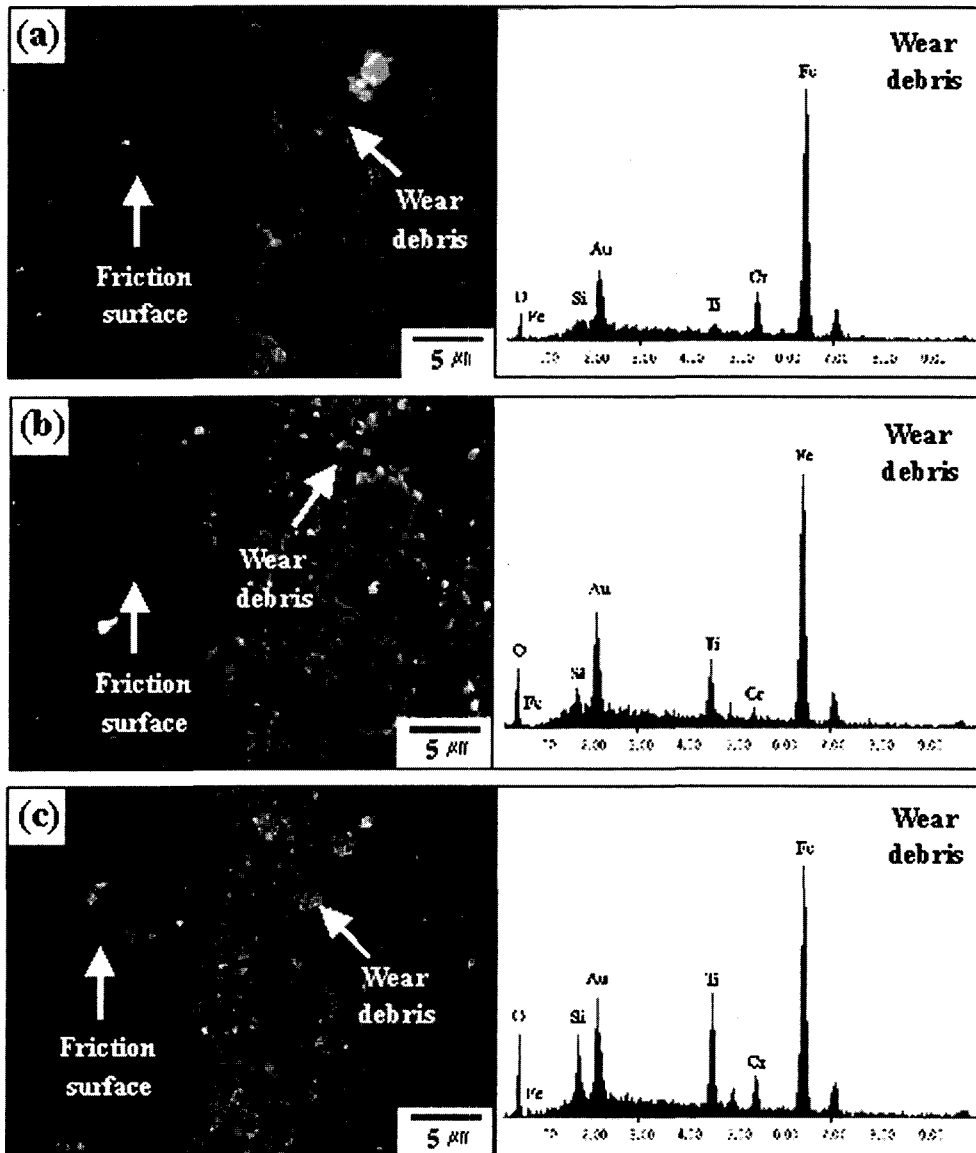


Fig. 9 SEM micrographs and EDX composition analysis on wear track of the Ti-Si-N coating layer with Si content of 11 at.% at different relative humidities, (a) 20%, (b) 50%, (c) 85%.

그림 6, 7, 8의 실험결과에서 상대습도가 증가함에 따라 낮은 마찰계수와 작은 마모량을 나타내었다. 이러한 거동은 세라믹 재료들에서 자주 발생하는 현상으로 고온 다습한 분위기하에서 세라믹재료가 수분과 반응하는 현상으로 설명되어질 수 있다.^{15, 16)} Ti-Si-N 코팅막의 경우 복합체의 기저를 형성하고 있는 비정질 Si₃N₄와 H₂O가 반응하여 SiO₂ 혹은 Si(OH)₂와 같은 물질을 형성하고 이들이 윤활막작용을 하여 마찰계수를 감소시키기 때문으로 생각된다.

이러한 작용은 tribochemical 반응이라고 알려져 있는데, 강구가 코팅막의 표면위에서 하중을 받으며 미끄러질 때 마찰열에 의해 가속화될 수 있다. 그림 10에 서로 다른 Si 함량을 갖는 Ti-Si-N 코팅막에

대하여 상대습도 변화에 따른 마찰계수와 마모량을 나타내었다. 모두 상대습도가 증가함에 따라 마찰계수 및 마모량은 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 Si 함량이 증가된 Ti-Si-N 코팅막일수록 마찰계수 및 마모량은 감소하는 경향을 보였는데 전술된 바와 같이 tribochemical 반응이 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

Ti, Si 타겟으로부터 동시 스퍼터링하는 공정을 사용하여 SKD 11 합금강 기판에 Ti-Si-N 코팅막을 증착하고, Si 함량에 따른 미세구조 및 기계적 특성을 조사하였고, 상대습도에 따른 마모 특성을 검토하였다.

1) Ti-Si-N 코팅막은 나노미터 크기의 TiN 결정체들이 비정질 Si₃N₄ 기지에 분산된 나노복합체의 미세구조를 나타내었다.

2) Ti-Si-N 코팅막의 경도는 Si 함량이 증가함에 따라 크게 증가하였고 11 at.%의 Si 함량에서 39 GPa의 최고 경도값을 나타내었다. 이 경우 미세조직은 5nm 크기의 미세한 TiN 결정이 기지에 균일하게 분포된 특성을 보였다. 코팅막내의 Si 함량이 더욱 증가할 경우 경도는 다시 감소하는 현상을 보였다.

3) 상대습도가 증가함에 따라 또한 Si의 함량이 증가할수록 상대재질인 강재에 대하여 마찰계수와 마모량은 감소하였는데 이는 비정질 Si₃N₄상과 수분이 반응하는 tribochemical 작용에 의한 SiO₂ 혹은 Si(OH)₂의 얇은 윤활막 형성으로 설명되었다.

후 기

본 연구는 1999년도 한국과학재단 (No 1999-2-30100-013-3)의 지원과 국가지정연구(NRL) 사업을 통하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

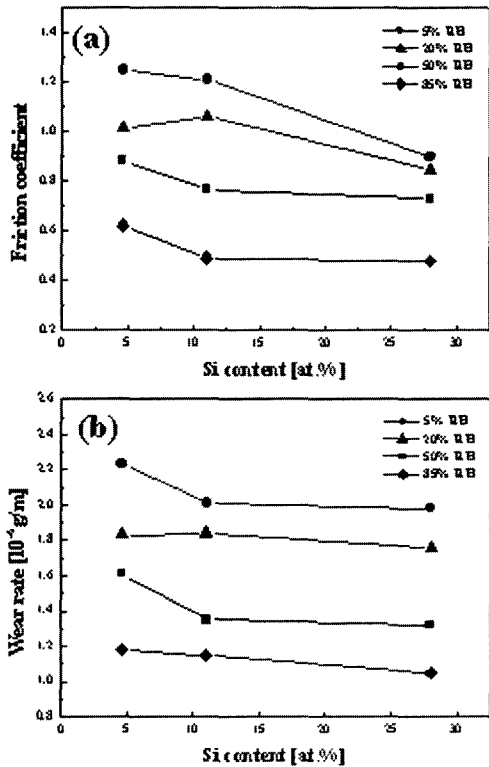


Fig. 10 The average friction coefficient (a) and wear rate (b) variation for the Ti-Si-N coating layer as function of Si content with relative humidities.

참고문헌

1. T. Cselle and A. Barimani : Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712
2. H. Ichimura and A. Kawana : J. Mater. Res., 8 (1993) 1093
3. J.-W. He, D.-D. Bai, K.-W. Xe and N.-S. Hu : Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995) 387
4. W. D. Mnz : J. Vac. Sci. Technol., A 4(6) (1986) 2717
5. O. Knotec, M. Bhmer and T. Leyendecker : J. Vac. Sci. Technol., A 4(6) (1986) 2695
6. E. V. Shalaeva, S. V. Borisov, O. F. Denisov, M. V. Kuznetsov : Thin Solid Films., 339 (1999) 129
7. L. Shizhi, S. Yulong and P. Hongrui : Plasma Chem. Plasma Process, 12 (3) (1992) 287
8. S. Veprek, S. Reiprich and L. Shizhi : Appl. Phys. Lett., 66 (20) (1995) 2640
9. M. Diserens, J. Patscheider and F. Lvy : Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 241
10. F. Vaz, L. M. Rebouta, S. Ramos, M. F. da Silva and J. C. Soares : Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 236
11. S. Veprek : Surf. Coat. Technol., 97 (1997) 15
12. M. Diserens, J. Patscheider and F. Lvy : Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 158
13. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc., Minnesota, (1995) 238, 240
14. S. Veprek and S. Reiprich : Thin Solid Films., 268 (1995) 64
15. S. Wilson and A. T. Alpas : Wear., 245 (2000) 223
16. J. Takadoum, H. Houmid-Bennani and D. Mairey : J. Eur. Ceram. Soc., 18 (1998) 553

2002-21

accepted days : 2002. 5.19.

received days : 2002. 7.2.