

내마모 구조 코팅용 Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세구조와 기계적 특성에 관한 연구

강동식 · 김광호[†]
부산대학교 재료공학부

Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Al-Si-N Coatings for Wear Resistant and Structural Applications

Dong Shik Kang and Kwang Ho Kim[†]

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

(2005년 9월 15일 받음, 2005년 10월 19일 최종수정본 받음)

Abstract Cr-Al-Si-N coatings were deposited on WC-Co substrates by a hybrid coating system of arc ion plating and DC magnetron sputtering technique in N₂/Ar mixture. The Cr-Al-Si-N coatings were synthesized with different Si contents. Their microstructure and mechanical properties were systematically investigated. The average size of crystallites largely decreases with the increase of Si content compared with Cr-Al-N. The microhardness of Cr-Al-Si-N coatings largely increases from 24 to 55 GPa. The enhanced hardness is believed to originate from the microstructural change by the fine composite microstructure of Cr-Al-N coatings with Si addition. The average friction coefficient of Cr-Al-Si-N coatings decreases from 0.84 to 0.45 with increasing Si content up to 16 at.%.

Keywords Cr-Al-Si-N, microstructure, mechanical properties.

1. 서 론

CrN 코팅막은 높은 내산화성과 내마모성으로 인해 cutting tool, tribological forming, casting 등으로 널리 쓰이고 있다.^{1,2)} 그러나 CrN 코팅막은 낮은 경도(16~20 GPa) 때문에 적용에 한계를 가지고 있다. 이러한 이유로 3성분계 Cr-X-N 코팅막은 활발히 연구 되고 있다.³⁻⁵⁾ 3성분계 코팅막 중 하나인 Cr-Al-N 코팅막은 CrN에 비해 고용강화에 의한 더욱 우수한 경도와(25~32 GPa) 산화방지막인 Al₂O₃에 의한 보다 높은 내산화성을(900°C) 가지고 있다.⁶⁻⁸⁾ 그러나 Cr-Al-N 코팅막은 높은 내산화성에도 불구하고 빠르게 발전하는 산업화의 요구에 충족하기에는 비교적 낮은 경도로써 경도나 내마모성 등에서 뛰어난 성질을 가지는 4성분계 코팅막의 개발이 요구된다. 그리고 Si 첨가는 경도, 내마모성, 내산화성을 향상시킨다고 보고되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 현재 4성분계 코팅막중 Cr-Al-Si-N 코팅막에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서, 이번 연구에서는 AIP(Arc ion plating)와 DC 마그네트론 스퍼터링법의 복합공정으로 이루어진 하이브리드(Hybrid) 시스템을 이용하여 WC-Co 기판 위에 Cr-Al-

Si-N 코팅막을 증착 하였으며, 코팅막의 Si 함량에 따른 미세구조와 기계적 특성을 중점적으로 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 Cr-Al-Si-N 코팅막의 증착

AIP법과 스퍼터링법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 WC-Co 모재 위에 Cr-Al-Si-N 코팅막을 증착시켰다. 모재는 지름이 25 mm, 두께 2.5 mm, 평균 표면 거칠기가 약 0.3 μm인 디스크형태이며, 시편표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순물을 제거하기 위해 아세톤과 알콜을 사용하여 초음파 세정을 실시하였고 다시 1 Pa의 Ar 분위기에서 600 V의 bias voltage를 인가하여 15분 동안 이온 세정(ion bombardment)을 행하였다. Cr 원료를 위한 아크 캐소드건(arc cathode gun)과 Al과 Si 원료의 DC 스퍼터 건(sputter gun)은 챔버의 각 벽면에 설치되어있으며, 회전이 가능한 홀더로부터 각각 350 mm와 250 mm 거리로 떨어져 있다. 스퍼터링을 높이기 위하여 Ar(99.999%) 가스는 스퍼터링 타겟홀더 주위로 주입하였으며, 반응성 가스인 N₂(99.999%)는 시편홀더 부근으로 주입하였다. 모재의 온도는 챔버 안의 히터에 의해 300°C로 유지되었다. 하이브리드 코팅법의 증착조건

[†]E-Mail : kwhokim@pusan.ac.kr

Table 1. Typical deposition conditions for Cr-Al-Si-N coatings prepared by hybrid coating system.

Base pressure	6.6×10^{-3} Pa
Working pressure	2.6×10^{-1} Pa
Working gas ratio	N ₂ /Ar=2:1
Ion bom. bias voltage	-600 V
Substrate temperature	300°C
Arc current for Cr source	55 A
Sputter currenta for Al and Si source	Al (1.4 A), Si (0~2.2 A)
Deposition time	60 min
Typical coating thickness	~2 μm
Rotational velocity of substrate	25 rpm

은 Table 1에 나타내었다.

2.2 Cr-Al-Si-N 박막의 특성분석

코팅막의 특성을 분석하기 위하여 코팅막의 두께는 stylus(α-step)로 측정하였고, 코팅막의 결정구조는 Cu Kα선(25 kV, 10 mA)을 이용한 XRD(X-ray diffraction, PHILIPS, X' Pert-MPD System)를 통하여 분석하였으며, 코팅막내의Cr, Al, Si 및 N의 각 성분량의 분석은 EPMA (electron probe micro-analyzer, Shimadzu, EPMA 1600)로 측정하였고, 코팅막의 절단면은 SEM(scanning electron microscopy, Hitach, S-4200)을 사용해 측정하였다. 또한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250)로 Cr-Al-Si-N 코팅막내의 원소들의 결합상태를 관측하였다. 코팅막의 경도값을 측정하기 위하여 25 g 하중에서 Knoop indenter(Matsuzawa, MMT-7)를 가진 미세경도기를 이용하여 측정하였다. 코팅막의 마찰계수와 마모특성은 ball-on-disc type 장치를 사용하여 측정하였다. 마모실험시 온도는 약 25°C, 습도는 상습(25-30%)에서 행하여 졌으며, 상대재 (counterpart material)로는 평균강도가 700 Hv0.2인 강철볼(steel ball)을 1 N의 수직하중 하에서 0.2 m/s의 sliding speed로 행하였다. 마모실험 후 마모 트랙의 조각은 SEM을 통하여 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Cr-Al-Si-N코팅막의 미세구조

Cr-Al-Si-N 코팅막 증착을 위해 Si 원료에 대한 스퍼터 전류를 0에서 2.2 A까지 시켰으며, 스퍼터에 의한 Al 원료와 AIP에 의한 Cr 원료에 대해서는 각각 1.4 A와 55 A로 고정하였다. Fig. 1은 Si 원료의 스퍼터 전류에 따른 Cr-Al-Si-N 코팅막내의 Cr, Al, Si, N의 성분변화를 나타낸 그림이다. 질소의 함량은 약 50 at.%로 일정

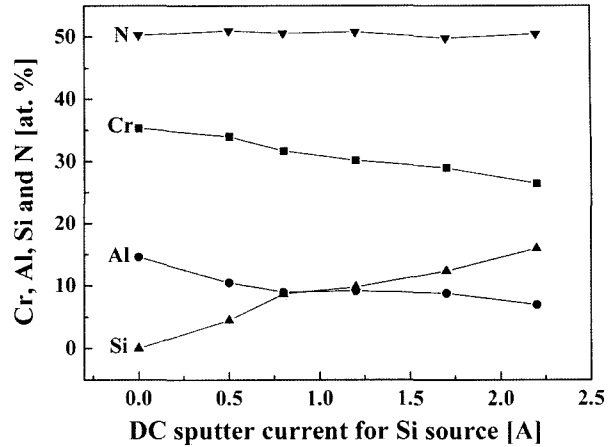


Fig. 1. Compositional changes of Cr-Al-Si-N coatings as a function of Si sputter current at fixed Cr arc current of 55 A and Al sputter current of 1.4 A.

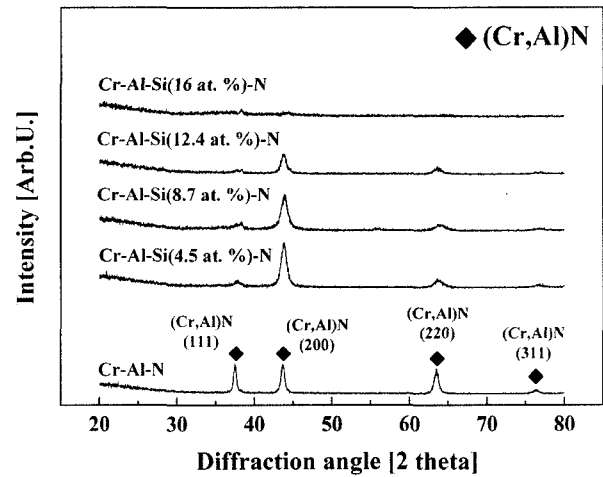


Fig. 2. XRD patterns of Cr-Al-N and Cr-Al-Si-N coatings with various Si contents.

하였으며, Si의 함량은 스퍼터 전류의 증가와 함께 0에서 16 at.%까지 일정하게 증가하였다. 반면에 Cr과 Al의 함량은 Si의 증가와 함께 감소하였다.

Fig. 2는 Cr-Al-N과 Cr-Al-Si-N 코팅막의 Si 함량에 따른 X선 회절패턴을 나타낸다. Cr-Al-N 코팅막은 (111), (200), (220) 및 (311)의 B1 NaCl 구조의 다 배향 성장을 하였다. 본 실험에서 Cr-Al-N 박막은 상대적으로 작은 원자 반경을 가진 Al 원자에 의한 Cr 원자와의 치환 고용이 나타났으며, 이는 CrN에 비해 고각쪽으로의 피크이동현상을(peak shift phenomenon) 통해 확인 하였다. Cr-Al-N 코팅막에 Si을 첨가 함에 따라 회절피크의 강도는 점차 감소하였으며, Si 함량이 12.4 at.% 이상에서는 회절피크가 거의 사라졌다. 또한 Si 함량의 증가에 따라 피크 퍼짐현상(peak broadening phenomena)이 관찰되었다. 일반적으로 이러한 피크 퍼짐 현상은 결정립

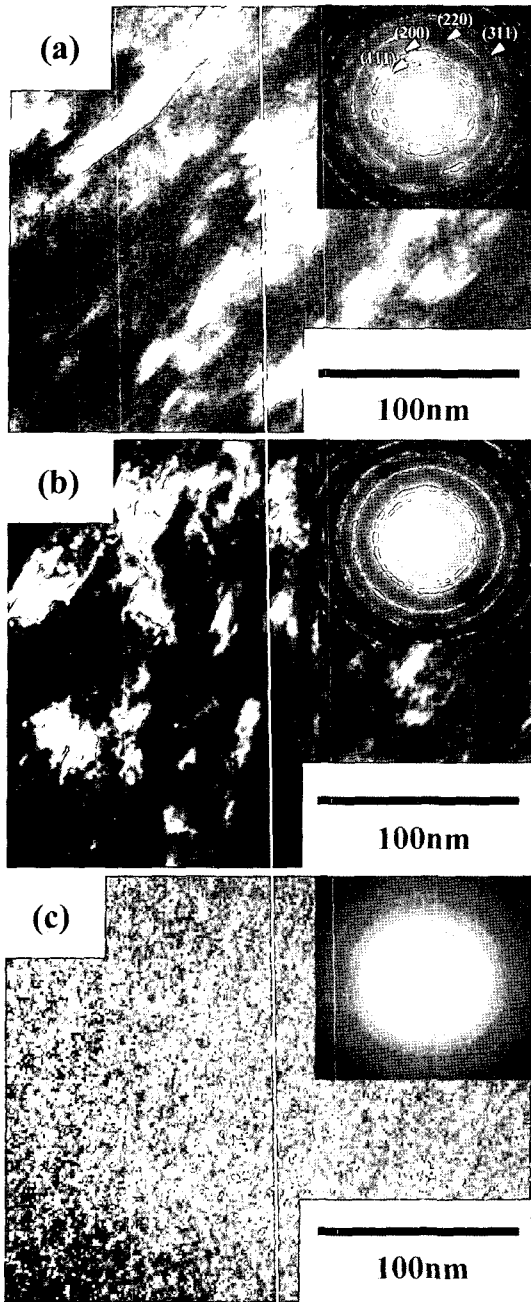


Fig. 3. Cross-sectional selected area diffraction patterns (SADP), and dark-field TEM images. (a) Cr-Al-N, (b) Cr-Al-Si(8.7 at.%)N, and (c) Cr-Al-Si(16 at.%)N coatings.

크기 감소 또는 결정격자 내의 잔류응력에 의한 것으로 보고 되고 있다.¹²⁾

Fig. 3은 Cr-Al-N, Cr-Al-Si(8.7 at.%)N 및 Cr-Al-Si(16 at.%)N 코팅막 절단면의 SADP(selected area diffraction patterns)과 암시야상(dark-field transmitting electron microscopy) 이미지이다. Fig. 3(a)의 Cr-Al-N 코팅막은 비교적 주상정 형태의 결정상을 나타내고 있었으며, Si 함량의 증가에 따라 결정립의 크기가 크게 감

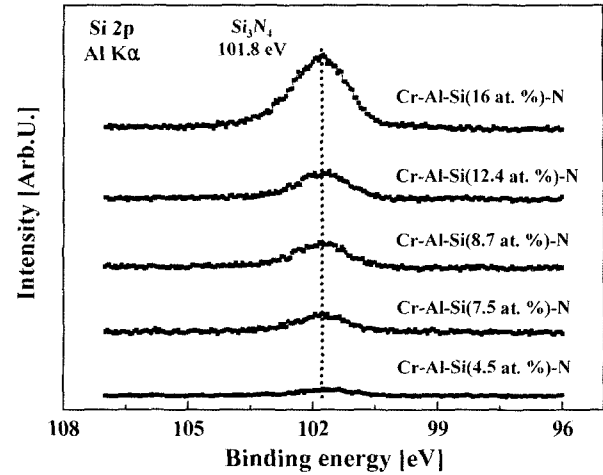


Fig. 4. XPS spectra near the binding energy of Si 2p for the Cr-Al-Si-N coatings with various Si contents.

소함을 알 수 있으며, 이 결과로 Fig. 2의 피크 퍼짐 현상은 결정립의 감소에 의한 것으로 설명 할 수 있다. 또한 SADP의 결과로부터 Cr-Al-Si-N 코팅막 내에 Si 함량이 증가 할수록 이러한 결정립들은 비정질상과 함께 묻혀 있는 것을 확인 할 수 있으며 Si 함량이 16 at.%에서는 비정질상이 전체적인 코팅막을 지배하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 Si 함량에 따른 Cr-Al-Si-N 코팅막의 Si 2p 결합의 XPS 스펙트럼을 보여준다. Si 함량이 4.5 at.%까지는 결합에너지 값인 101.8 eV인 Si_3N_4 화합물¹³⁾에 의한 피크가 확연히 관찰되지 않았으나, Si 함량이 7.5 at.%로 증가됨에 따라 Si_3N_4 화합물에 의한 피크가 잘 관측되었다. 또한 Si 함량이 더욱 증가함에 따라 Si_3N_4 피크강도는 급격하게 증가하였다. Fig. 4에서 관찰된 Si_3N_4 화합물은 Fig. 2의 X선 회절 피크에서 관찰되지 않은 것으로 유추할 때 비정질상으로 존재함을 알 수 있다. 따라서 이전의 결과들을 통해서 Si는 코팅막내에서 비정질 Si_3N_4 로 존재하며 또한 미세구조의 변화에 영향을 끼침을 알 수 있다. XRD, XPS, TEM 측정에 의한 위의 결과들로부터 본 연구에서 합성된 Cr-Al-Si-N 코팅막은 미세한 (Cr,Al)N 결정상과 비정질상 Si_3N_4 로 이뤄진 복합 상임을 알 수 있었다.

3.2 Cr-Al-Si-N박막의 기계적 성질

Fig. 5는 Cr-Al-Si-N 코팅막내의 Si 함량에 따른 미세 경도를 나타내고 있다. 미세경도는 Si의 함량에 크게 의존함을 알 수 있다. Si의 함량이 증가함에 따라 Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세경도는 24 GPa에서 Si 함량이 8.7 at.%일 때 최고경도인 55 GPa까지 증가하였다. 그렇지만 미세경도는 Si 함량이 8.7 at.% 이상 일 때는 다시 감소하였다. Si 함량이 8.7 at.%에서의 최대경도를 가지는 코팅

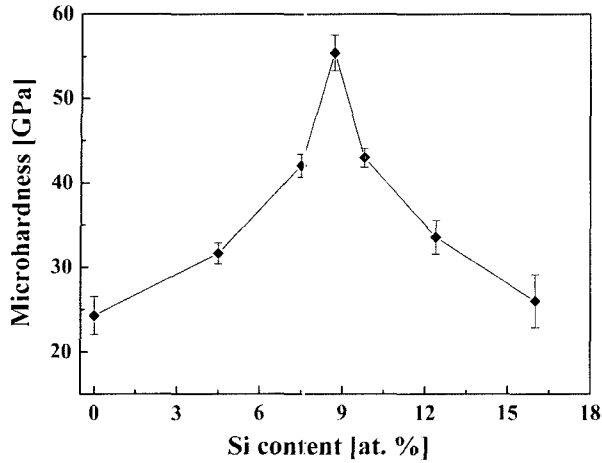


Fig. 5. Microhardness of the Cr-Al-Si-N coatings with various Si contents.

막의 미세구조는 앞서의 분석을 통해 미세한 결정상과 비정질상 Si_3N_4 로 이루어져 있다는 것이 입증하였다. 따라서 미세경도의 증가는 Hall-Petch 관계식¹⁴⁾에 의한 결정립계 강화로써 설명할 수 있다. 또한 비정질상의 Si_3N_4 의 생성으로 결정립들은 잘 정합되었고, 미세구조적 유연성 (micro-structural flexibility)을 가지는 비정질상 Si_3N_4 에 의한 강한 결합에너지(cohesive energy)로 인하여 경도가 더욱 증가된 것으로 생각된다. 반면 Si 함량 8.7 at.% 이상에서의 경도의 감소는 비정질상 Si_3N_4 의 부피증가에 의한 것으로 비정질상 Si_3N_4 의 두께가 결정상의 두께보다 두꺼워졌을 때 경도는 비정질상의 성질에 크게 의존하게

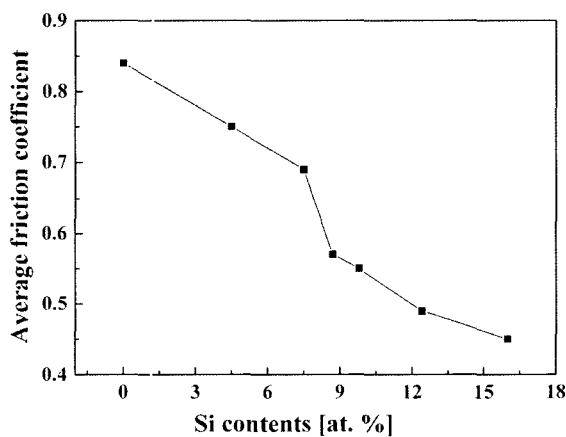


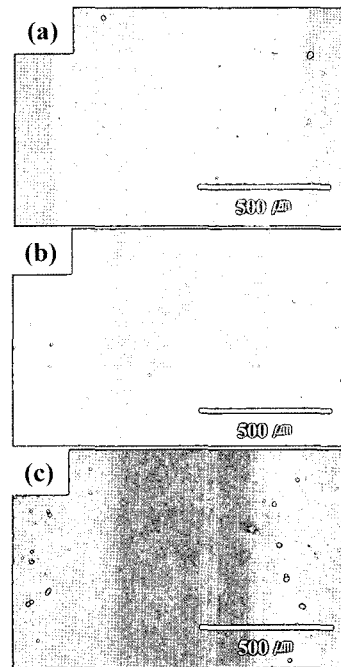
Fig. 6. The friction coefficient and SEM images of wear track after sliding test. (a) Cr-Al-N, (b) Cr-Al-Si(8.7 at.%)N, and (c) Cr-Al-Si(16 at.%)N coatings.

되어 급속하게 감소한 것으로 생각된다.^{15,16)}

Fig. 6은 Cr-Al-Si-N 코팅막의 Si 함량에 따른 평균 마찰계수를(average friction coefficient)와 마모실험 후의 마모트랙을 SEM을 통해 관찰한 그림이다. Cr-Al-Si-N 코팅막의 평균 마찰계수는 Si 함량의 증가에 따라 0.84에서 0.45로 크게 감소 함을 알 수 있다. Fig. 6(a)의 Cr-Al-N 코팅막의 경우 상대재인 강철볼이 떨어져 나온 것을 관찰할 수 있으며, 박막과 상대재사이의 마모거동은 비교적 연성인 강철볼과 경한 박막에서 나타나는 응착마모(adhesive wear)에 의한 것으로 생각된다. 반면 Fig. 6(b)의 Si 함량이 8.7 at.%와 Fig. 6(c)의 16 at.%인 경우 마모 트랙의 넓이가 줄어든 것을 확인 할 수 있으며, 상대재인 강철볼은 거의 떨어져 나오지 않은 것을 알 수 있다. Si 첨가에 따른 Cr-Al-Si-N 박막의 향상된 마모특성은 화학적 마모반응(tribo-chemical reaction)에 의한 Si_3N_4 와 H_2O 의 반응으로 생성된 SiO_2 와 Si(OH)_2 같은 자기 윤활막(self-lubricant)의 생성에 의한 것이라 생각된다.¹⁷⁾

4. 결 론

4성분계 Cr-Al-Si-N코팅막은 WC-Co 모재 위에 AIP법과 DC마그네트론 스퍼터링법을 결합한 하이브리드 시스템을 이용하여 합성하였으며, Si 함량에 따른 Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세구조와 기계적 특성에 관해 연구 하였다. XRD, XPS, TEM 측정을 통해 Cr-Al-Si-N 코팅막



은 미세한 (Cr,Al)N 결정상과 비정질상인 Si_3N_4 로 구성된 복합상임을 알 수 있었다. Cr-Al-Si-N 코팅막의 미세 경도는 Si 함량이 증감함에 따라 증가하다가 감소하는 경향성을 보이고, Si 함량이 8.7 at.%일 때 최대 55 GPa로 측정되었으며, 향상된 경도는 Si의 첨가에 따른 결정립계 강화에 기인하는 것으로 판단 된다. 또한 박막의 평균 마찰계수는 Si의 첨가에 따라 감소하였으며 Si 함량이 16 at.%일 때 0.45까지 감소하였다. 내마모성의 향상은 Si함량의 증가에 따라 화학적 마모반응을 통한 SiO_2 와 Si(OH)_2 와 같은 자기윤활막 생성에 의한 것이라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Rebolz, H. Ziegele, A. Leyland and A. Matthew, Surf. Coat. Technol., **115**, 222 (1999).
2. J. Creus, H. Indriss, H. Mazille, F. Sanchette and P. Jacquot, Surf. Coat. Technol., **107**, 183 (1998).
3. P. Hones, R. Sanjines and F. Levy, Thin Solid Films, **332**, 240 (1998).
4. K. H. Lee, C. H. Park, Y. S. Yoon and J. J. Lee, Thin Solid Films, **385**, 167 (2001).
5. P. Hones, M. Diserens, R. Sanjines, F. Levy and J. Vac. Sci. Technol., **B 18**, 2851 (2000).
6. J. Vetter, E. Lugscheider and S. S. Guerreiro, Surf. Coat. Technol., **98**, 1231 (1998).
7. M. Kawate, A. K. Hashimoto and T. Suzuki, Surf. Coat. Technol., **165**, 163 (2003).
8. O. Banakh, P. E. Schmutz, R. Sanjines and F. Levy, Surf. Coat. Technol., **163**, 57 (2003).
9. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J. P. Riviere, A. Cavaleiro and E. Alves, Surf. Coat. Technol., **133**, 307 (2000).
10. O. N. Park, J. Hyun Park, S. Y. Yoon, M. H. Lee and K. H. Kim, Surf. Coat. Technol., **179**, 83 (2004).
11. S. R. Choi, I. W. Park, S. H. Kim and K. H. Kim, Thin Solid Films, **447**, 371 (2004).
12. M. Diserens, J. Patscheider and F. Levy, Surf. Coat. Technol., **108**, 241 (1998).
13. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc, Minesota, pp. 238 (1995).
14. A. Lasalmonie and J. L. Strudel, J. Mater. Sci., **21**, 1837 (1986).
15. S. Vepřek, S. Reiprich, Thin Solid Films, **268**, 64 (1995).
16. K. H. Kim, S.-R. Choi and S.Y. Yoon, Surf. Coat. Technol., **298**, 243 (2002).
17. J. Takadom, H. Houmid-Bennani and D. Mairey, J. Eur. Ceram. Soc., **18**, 553 (1998).