

염소가스 반응시간에 따른 TiC표면 탄소막의 Tribology특성

배홍택 · 정지훈 · 임대순[†] · 나병철*

고려대학교 신소재공학과
*자동차 부품연구원 에너지부품연구센터

Dependence of Cl₂ Gas Reaction Time on Tribological Properties of TiC Derived Carbon Layer

Heung-Taek Bae, Ji-Hoon Jeong, Dae-Soon Lim[†] and Byung-Chul Na*

Dept. of Material Science and Engineering, Korea University, 136-701 Korea

*Energy Technology Research Center, KATECH, Chon An, 330-910 Korea

(Received December 20, 2008; Revised January 17, 2009; Accepted January 23, 2009)

Abstract – TiC-derived carbon coatings have been synthesized at 600°C temperature treatment with H₂/Cl₂ mixture gases. From Raman spectroscopy measurements, the modified layer was covered with carbon and the thickness of the layer was increased with increasing reaction time. And I_D/I_G ratio was decreased with increasing reaction time. The superior tribological property was obtained from TiC reacted with Cl₂ gas for 2 hrs. And the tribological property measurements indicate that TiC-derived carbon layer has 0.9×10^{-6} mm³/Nm in wear coefficient and 0.13 in friction coefficient.

Key words – TiC(티타늄 카바이드), CDC(carbide derived carbon), tribology(마찰 마모 및 윤활학), DLC(diamond like carbon; 유사다이아몬드탄소), graphite crystallinity(흑연 결정화도)

1. 서 론

탄소는 고체윤활제로 널리 쓰이는 재료로 OLC (Onion Like Carbon), CNT(Carbon Nano-Tube), ND (Nano-Diamond)등의 여러 가지 결정상을 가지고 있다. 이러한 탄소결정상이 첨가된 복합체는 내 마모 및 저 마찰 특성을 향상시키는 재료로 많이 사용된다[1,2]. 본 연구에서 모재로 사용된 TiC는 우수한 경도특성을 가지고 있으나 높은 마찰계수로 인해 저마찰 특성을 요구하는 기계부품으로의 사용이 제한되고 있다. 최근에 SiC와 같은 탄화물을 염소가스와 고온에서 반응시켜 표면을 탄소화 하는 기술이 제안된 바 있다. 이와같은 표면의 탄소층형성은 모재의 강도등은 유지한채 마찰계수 및 마모율을 낮게 할 수 있어 내마모성 부품에 적용할

수 있기때문에 주목받고 있다[3,4]. 이러한 공정에 의해 형성되는 탄소막은 염소가스의 농도 또는 반응시간 등의 조건을 변화시킴에 따라 결정구조가 변한다[5]. 탄소막의 구조에 따라 마모 및 마찰 특성은 현저한 차이를 나타내고 있다[6]. 본 연구에서는 염소가스 반응시간에 변화를 주어 각각의 반응 시간에 따라 형성되는 탄소막의 구조변화를 SEM, Raman spectroscopy를 사용하여 관측하였고, 탄소막의 구조변화에 따른 마모 및 마찰거동을 측정 하였다.

2. 실험 방법

2-1. TiC시편 제조 및 탄소막 형성

실험에 사용된 시편은 입경이 1.2 μm인 TiC(HV120, H.C.Starck)분말을 주원료로 사용하였고, 3 wt%Al₂O₃-2 wt%Y₂O₃를 소결조제로 사용하여 1900 °C에서 직경

[†]주저자 · 책임저자 : posterity@korea.ac.kr

25 mm, 두께 2.5 mm인 원판형으로 상압소결한 후 표면을 경면으로 연마하였다. 준비된 시편은 아세톤 용액 속에서 3분 동안 초음파 세척을 하여 표면에 흡착된 이물질들을 제거하였고, 흑연 보트위에 고정시켜 튜브로의 중앙에 위치하도록 하였다. 이후 아르곤가스를 튜브로에 흘려주면서 상온으로부터 5°C/min의 승온속도로 600°C까지 온도를 올린 후 Ar-H₂-Cl₂혼합가스에 노출시켰다.(Fig. 1)

이때 반응 시간을 0.5, 1, 2, 5, 10시간으로 다섯 단계로 구분하여 탄소막을 성장 시켰다. 탄소막성장이 끝난 이후 동일 온도에서 2시간동안 Ar-H₂가스에 노출시켜 탄소막에 잔류하고 있는 Cl₂가스를 제거한 후 10° C/min으로 상온까지 냉각 시켰다.

2-2. 마모 및 마찰계수 측정

마찰계수측정은 Fig. 2와 같은 회전식 ball-on-disk 방식으로 측정하였다. 시편위에 직경 6.35 mm인 Si₃N₄ ball을 놓고 시편에 수직인 방향으로 3 N의 하중을 가하였고, 시편을 2000 rpm으로 회전시켰다. 회전수는 photo cell을 통하여 조절하였고, 회전에 의해 발생된

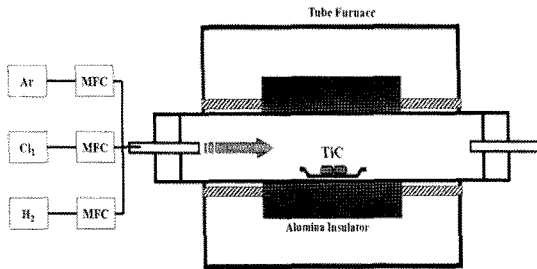


Fig. 1. A Schematic illustrating of the tube furnace system.

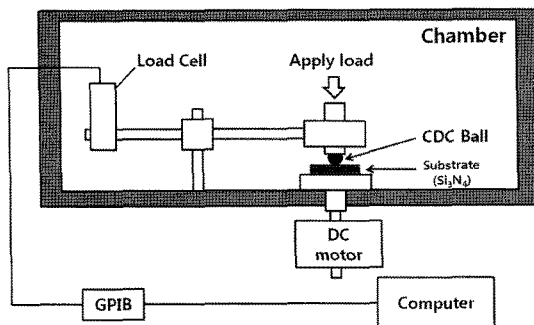


Fig. 2. A schematic illustrating of the apparatus of wear test.

friction force는 load cell에 부과되는 응력을 통해 얻을 수 있었다. 마모율은 실험을 30분 동안 진행한 후 생성된 마모부피를 α-step장비로 측정한 후 하중 값과 loading거리로 나누어 나타냈다.

2-3. 탄소막 특성분석

탄소막의 특성분석은 SEM(Hitachi S-1300)을 사용하여 표면의 crack 및 단면을 촬영하여 생성된 탄소막의 표면상태와 그 두께를 측정 하였고, a-step으로 표면조도를 분석하였다. 또한 Raman spectroscopy (LabRam HR model, Jobin-Yvon, France)를 사용하여 TiC표면에 형성된 탄소막의 I_D/I_G비 및 탄소막의 표면으로부터의 깊이에 따른 I_D/I_G비를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 구조분석

3-1-1. 수소가스 농도 변화에 따른 탄소막의 두께 변화 및 표면조도 변화

Fig. 3은 각각의 반응 시간에 따라 형성된 탄소막의 두께 변화를 보여주고 있다. 탄소막의 두께는 반응 시간의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며 그 변화를 Fig. 4에 나타냈다.

TiC와 염소가스가 고온에서 반응하게 되면 TiCl₄가 CCl₄보다 열역학 적으로 안정하므로 다음 식 (1)과 같은 반응이 이뤄진다[7].

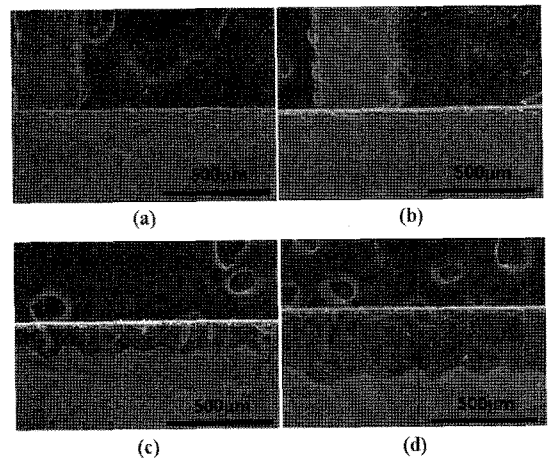
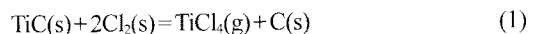


Fig. 3. SEM images of the cross-section of a specimen reacted at (a) 0.5 hr, (b) 1 hr, (c) 5 hr and (d) 10 hr.

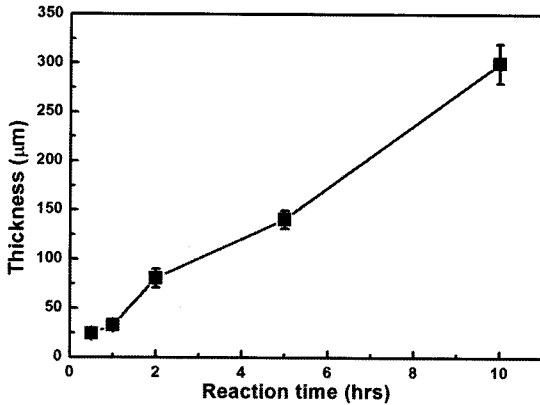


Fig. 4. Carbon layer thickness is increased with increasing the reaction time.

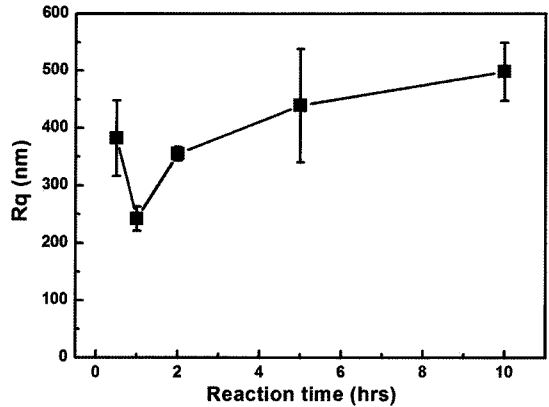


Fig. 6. A Roughness of the specimens which is varied by reaction time in Cl₂ gas.

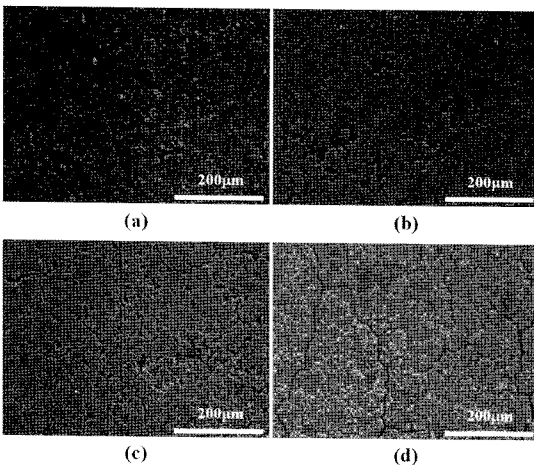


Fig. 5. SEM images of the surfaces of a specimen reacted at (a) 0.5 hr, (b) 1 hr, (c) 5 hr and (d) 10 hr.

위와 같은 반응으로 TiCl₄는 가스 상태로 빠져 나가고 표면에 탄소막이 형성된다. 또한 Cl₂가스는 탄소막 내부로 확산되어 탄소막 내에 있는 Ti원자를 추출한다. 이러한 연속적인 공정에 의해 반응시간이 증가함에 따라 탄소막의 두께가 증가한다.

반응시간 증가에 따라 형성된 탄소막의 표면을 SEM으로 분석하였다. 0.5시간 반응시킨 시편에서 미세하고 많은 수의 기공들이 발견됐다. 이러한 미세한 기공들은 탄소원자의 재배열에 따라 점차적으로 균열의 형태로 변화됐다(Fig. 5).

이러한 균열들은 다른 탄화물 재료인 SiC의 고온 염소가스 반응에서 나타나지 않던 현상이다. C/Si원자 반경 비는 0.725이고 C/Ti의 원자반경 비는 0.3으로

SiC에서 Si원자가 추출됐을 때 C의 충전밀도에 비해 TiC에서 Ti원자가 추출됐을 때 C의 충전밀도가 현저하게 떨어진다. 이러한 충전밀도의 차이가 SiC 시편에서 나타나지 않는 균열이 염소가스에 처리된 TiC시편의 표면에서 나타는 원인으로 생각된다.

Fig. 6과 같이 표면조도는 30분 반응 시킨 시편을 제외한 모든 시편에서 반응 시간의 증가에 따라 조도값이 증가하는 특성을 나타냈다. 이러한 조도값의 증가는 앞의 SEM그림에서 보여 지는 균열의 증식으로 설명될 수 있다. 반응시간이 증가함에 따라 균열의 폭이 증가하고 이에 따라 표면조도값이 증가한 것으로 보인다.

3-1-2. 표면 및 깊이에 따른 I_b/I_G분석 과 탄소결정화도
앞의 SEM결과에서 나타난 바와 같이 TiC시편의 염소가스 반응 시간에 따라 형성된 탄소막의 구조적특징 변화를 Raman분석을 통해 조사하였다(Fig. 7).

각각의 탄소막에서 I_b/I_G비는 2시간 반응 조건에서 낮은 값을 나타냈다. 그러나 2시간 이상의 반응에서 I_b/I_G비가 증가하였다.

Raman분광 분석에서 I_b/I_G비의 증가는 I_G값의 감소와 I_b값의 증가에 의한 영향으로 볼 수 있다. G-band는 C-C결합에서 sp²결합에 관련된 band로 I_G값의 감소는 sp²결합비가 감소 감소했음을 의미하고, D-band는 정렬되지 않은 sp³결합에 관련된 band로 I_b값의 증가는 disordered sp³결합의 증가를 의미한다.

3-2. Tribology 특성 분석

Fig. 9에 반응 시간에 따라 형성된 탄소막의 마찰계

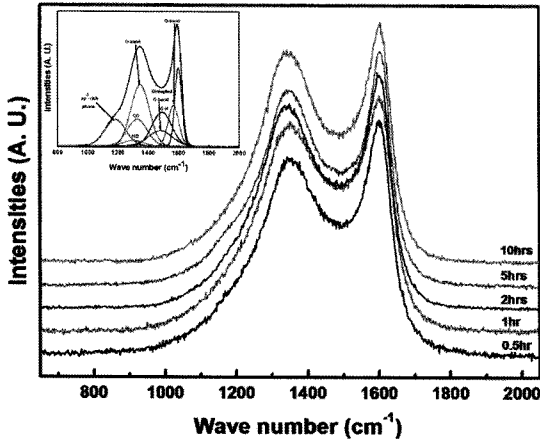


Fig. 7. Raman spectra are separated by each band-stretches such as insert graph.

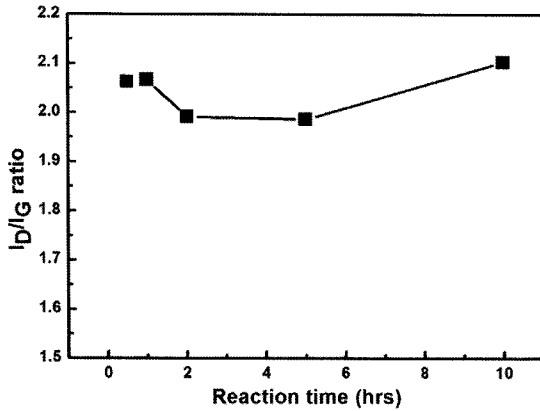


Fig. 8. I_D/I_G ratio versus reaction time in Cl_2 gas at $600^\circ C$.

수 값을 나타냈다. 마찰계수 특성은 탄소막이 형성된 모든 시편에 있어서 마찰계수 값이 4배 이상 향상된 것을 확인할 수 있다. 그리고 마찰계수값은 부가 하중의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.

3 N과 5 N의 하중 하에서 측정된 마찰계수값은 시편의 표면조도변화와 유사한 거동을 보이고 있다. 그러나 마찰 하중을 10 N과 20 N으로 증가시켰을 때의 마찰계수값은 표면조도와 관계없이 일정하게 낮은 값을 보이고 있다. 저 하중 하에서의 마찰계수 특성이 표면조도의 영향을 받는 것은 일반적으로 나타나는 표면조도와 마찰거동을 잘 나타내 준다. 그러나 고 하중에서의 마찰에서는 높은 하중에 의해 표면 평탄화가 이뤄졌고, 그에 따라 시편의 표면조도가 마찰 특성에 미치는 영향이 나타나지 않고 있다.

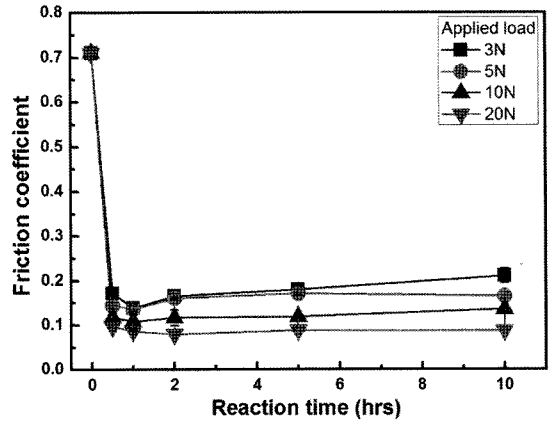


Fig. 9. Friction coefficient of reacted specimens in Cl_2 gas at $600^\circ C$.

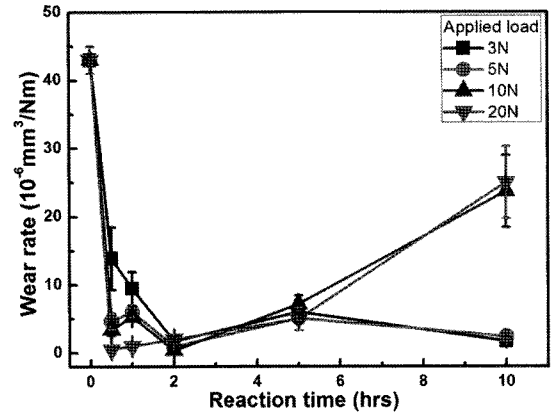


Fig. 10. Wear rate of reacted specimens in Cl_2 gas at $600^\circ C$.

마모비는 표면조도변화에 의한 영향보다 I_D/I_G 비의 변화와 유사한 거동을 보이고 있다. Fig. 9에 나타난 마찰계수값은 1시간 반응시킨 시편에서 가장 낮은 값을 나타냈으나 마모비는 2시간 반응시킨 시편에서 가장 낮은 값을 보이고 있다(Fig. 10). 두 시간 반응시킨 시편에서의 I_D/I_G 비가 가장 낮은 값을 나타냈고, 이러한 값은 disordered sp^3 결합대비 sp^2 결합구조가 가장 많이 존재하는 탄소막을 의미한다. disordered 결합부분은 ordered결합에 비해 약한 결합 에너지를 가지고 있으므로 I_D/I_G 비가 증가됨에 따라 마모비가 증가된 것으로 보인다.

Fig. 10에서 발견되는 또 하나의 특징은 고하중의 마모 시 2시간 이후의 반응에서 반응시간이 증가함에 따라 마모비가 급격히 증가 했다. 고 하중에서의 마모

비 증가는 반응시간의 증가에 따라 시편 표면에 나타난 균열이 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결 론

TiC시편은 비교적 저온에서 Cl_2 가스에 의한 탄소막 형성이 용이하고, CVD방법에 의해 복잡한 형상의 시편에 대해서도 저마찰 내마모성이 우수한 탄소막의 코팅이 가능한 장점을 가지고 있다. 본 실험에서는 $600^\circ C$ 에서 Cl_2 가스 에칭을 할 때 Cl_2 가스의 반응 시간에 따라 형성된 탄소막의 구조변화가 tribology특성에 미치는 영향을 연구하였다.

SEM관찰과 표면조도의 분석결과 Ti성분이 추출된 이후 C원자들은 재결합을 통해 Ti원자가 추출된 부분에 새로운 탄소결정상을 생성 시키고, 생성된 탄소결정상은 마찰계수 및 마모비를 감소시키는 영향을 미치는 것을 확인했다. 마찰특성은 시편의 표면조도에 영향을 받고, 마모특성은 I_b/I_0 비에서 나타난 sp^2 결합구조에 영향을 받는 것을 확인했다. 또한 상대적으로 고하중에서의 마모는 탄소의 결정구조보다 탄소 표면층의 균열이 마모특성에 더 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 자동차 부품연구원의 에너지 부품 연구센터 주관의 산업자원부 지원 ‘자동차 기반기술 개발사업’의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. L. Joly-Pottuz, N. Matsumoto, H., Kinoshita and B, Vacher, “Diamond-derived Carbon Onions as Lubricant Additives”, *Tribology International*, Vol. 41, pp. 69-78, 2008.
2. Jeong-Yeop Lee, Dong-Phill Lim and Dae-Soon Lim, “Tribological Behavior of PTFE Nanocomposite Films Reinforced with Carbon Nanoparticles”, *Composites Part B: engineering*, Vol. 38, pp. 810-816, 2007.
3. A. Erdemir and A. Kovalchenko, C. White, B. Carrol and Y. Gogotsi, “Synthesis and Tribology of Carbide-Derived Carbon Films”, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 3, No. 3, pp. 236-244, 2006.
4. H.-J. Choi, H.-T. Bae, J.-K. Lee, B.-C. Na, M.J.McNallan and D.-S. Lim, “Sliding Wear of Silicon Carbide Modified by Etching with Chlorine at Various Temperatures”, *Wear*, Vol. 266, pp. 214-219, 2009.
5. Maïke Kaarik, Mati Arulepp, Mati Karelson and Jaan Leis, “The Effect of Graphitization Catalyst on the Structure and Porosity of SiC Derived Carbons”, *Carbon*, Vol. 46, pp. 1579-1587, 2008.
6. Cui Xiaohao, Li Shenghua, Jin Yuansheng and Song Huaihe, “A Study of Tribological Performance and Tribo-induced Graphitization of Meso-carbon Microbeads”, *Tribology Letters*, Vol. 14, No. 2, pp. 53-59, 2003.
7. Gleb Yushin, Ranjan Dash, Jacek Jagiello, John E, Fischer, and Yury Gogotsi, “Carbide-Derived Carbons: Effect of Pore Size on Hydrogen Uptake and Heat of Adsorption”, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 16, pp. 2288-2293, 2006.