

R.F. sputtering 방법에 의해 c-BN 표면처리된 316L 오스테나이트계 스테인리스 강의 내마모특성 향상

이광민[†] · 정세훈 · 박성태*

전남대학교 신소재공학부, 기능성 표면공학연구소

*삼성전자(주) 공조솔루션사업팀

Wear Resistance of c-BN Surface Modified 316L Austenitic Stainless Steel by R.F. Sputtering

Kwangmin Lee[†], Sehoon Jeong and Sungtae Park*

Department of Materials Science & Engineering, Research Institute for Functional Surface Engineering,
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

*Air Conditioning Solution Business Team, Samsung Electronics Co., LTD, Gyeonggi 443-742, Korea

(2010년 3월 15일 접수 : 2010년 3월 29일 최종수정 : 2010년 3월 30일 채택)

Abstract Cubic boron nitride (c-BN) is a promising material for use in many potential applications because of its outstanding physical properties such as high thermal stability, high abrasive wear resistance, and super hardness. Even though 316L austenitic stainless steel (STS) has poor wear resistance causing it to be toxic in the body due to wear and material chips, 316L STS has been used for implant biomaterials in orthopedics due to its good corrosion resistance and mechanical properties. Therefore, in the present study, c-BN films with a B₄C layer were applied to a 316L STS specimen in order to improve its wear resistance. The deposition of the c-BN films was performed using an r.f. (13.56 MHz) magnetron sputtering system with a B₄C target. The coating layers were characterized using XPS and SEM, and the mechanical properties were investigated using a nanoindenter. The friction coefficient of the c-BN coated 316L STS steel was obtained using a pin-on-disk according to the ASTM G163-99. The thickness of the obtained c-BN and B₄C were about 220 nm and 630 nm, respectively. The high resolution XPS spectra analysis of B1s and N1s revealed that the c-BN film was mainly composed of sp³ BN bonds. The hardness and elastic modulus of the c-BN measured by the nanoindenter were 46.8 GPa and 345.7 GPa, respectively. The friction coefficient of the c-BN coated 316L STS was decreased from 3.5 to 1.6. The wear property of the c-BN coated 316L STS was enhanced by a factor of two.

Key words c-BN, wear, r.f. magnetron sputtering, 316L STS.

1. 서 론

선진국형 사회구조 및 산업의 고도화로 인한 부정적 요인으로 교통사고나 산업재해가 증가하고 있으며, 이로 인해 신체의 일부를 상실하는 경우가 점점 증가하고 있다. 또한 과학 및 의료 기술의 눈부신 발달로 인한 인간 수명의 연장으로 인구의 고령화 사회로 발전하고 있는 추세이다. 이로 인해 신체의 중요 인골 조직부위에 심각한 장애가 발생하거나 정상적인 사회활동이 불가능하게 되면 고관절, 인공치아 등 생체재료를 대체 이식하여 그 기능을 보존하고자 노력하고 있다. 이러한 욕구를 만족

시키기 위해서는 필연적으로 생체 적합성과 물리적 성질이 우수한 인체 이식용 생체재료의 개발이 요구되고 있으며, 현재 생체조직과 친화성이 우수하고 임플란트 재료로서 요구되는 여러 가지 성질을 갖춘 인공 뼈, 혹은 인체 이식용 생체재료에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다.

생체재료로 사용되기 위해서는 우수한 biosafety, biocompatibility, biofunctionality를 요구하며, 금속재료 중에서는 타이타늄¹⁾과 스테인레스 강²⁾을 위주로 사용되어왔다. 정형외과를 중심으로 사용되는 금속재료는 316L 오스테나이트계 스테인리스강(이하 316L STS강)이 활발하게 이용되어 오고 있다.³⁻⁵⁾ 스테인리스강은 우수한 내식성으로 인한 생체 내 환경에서도 안정적인 금속으로 금속이온 용출에 의한 세포의 독성을 일으키지 않아 생체 내 이식

[†]Corresponding author
E-Mail : kmlee@chonnam.ac.kr (K. Lee)

대체물로서 다양하게 이용되었다. 하지만 동종 또는 이종 재료간의 상대운동에 따른 마모환경에 노출된 인공 고관절과 같은 부위에 대체하는 재료로의 사용을 위해서는 기계적, 화학적으로 우수한 내마모성 또한 요구된다. 스테인리스강 자체의 내마모성은 인공 고관절과 같은 환경에서 사용하기에는 적합하지 않아 마모에 의한 문제점이 있다. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위해 마모환경에 노출되는 부위의 표면에 내마모 특성이 우수한 물질을 코팅함으로써 내부식성과 함께 내마모성의 특성을 동시에 부여하기 위한 연구가 진행 중이다. 그 중 Dearnley⁶⁾ 등은 질소과포화상(nitrogen supersaturated phase)을 S-phase 스테인리스강 표면에 증착하고, Azzi⁷⁾ 등은 DLC (diamond like carbon)을 스테인리스강 표면에 증착하여 내마모성을 향상시키는 연구를 진행하였다.

c-BN (cubic boron nitride)은 인공적으로 합성에 의해서만 형성되는 물질로써, 열적 안정성이 매우 높고 다이아몬드에 버금갈 정도의 경도를 가지고 있으며, 철계 금속에 대해 화학적으로 매우 안정한 물질이다.⁸⁾ 특히 내마모성이 우수하여 현재로써는 철강제품의 가공공구와 내마모성이 요구되는 재료의 표면처리 물질로 많이 이용되고 있으며 이러한 연구 또한 활발하게 진행이 되고 있는 상황이다. 최근 c-BN 연구 동향을 살펴보면 PVD (phy-

sical vapor deposition)^{9,10)}와 CVD (chemical vapor deposition)^{11,12)}의 방법을 이용한 연구가 진행되어 오고 있다. CVD방법은 대면적의 코팅이 가능하고 증착 속도가 높은 특징이 있지만, 고품질의 밀착성이 우수한 단결정 구조의 박막 코팅에는 적합하지 않다. 한편 CVD법에 의한 c-BN 박막의 제한적인 특성을 개선한 PVD 방법은 내열성, 높은 밀착력을 갖는 c-BN 박막을 합성할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 316L STS강의 내마모 특성을 향상시키고자 PVD 방법인 r.f. magnetron sputtering 법을 이용하여 c-BN박막을 316L STS강에 증착하여 c-BN박막의 미세조직, 결정구조, 경도 및 마모 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 c-BN박막 증착

시편은 직경 15 mm의 디스크 형태의 316L STS강을 준비하고 연마 처리를 하여 표면의 이물질을 제거하고 표면의 거칠기를 조절하였다. 연마 처리시 1 μm의 알루미나 파우더를 이용하여 최종 마무리를 하였으며, 연마 후 초음파 세척을 하였다. c-BN 층을 증착하기 위한 장비는 r.f. (13.56MHz) magnetron sputtering system (Fig. 1)을 이용하였으며, B₄C (4 inch disk) 타겟을 이용하였다. 챔버 진공은 로터리 펌프와 터보 펌프를 이용하여 초기 압력을 8×10^{-4} Pa 이하로 유지하였으며, 그 후 본 연구의 증착 공정은 Table 1에 나타내었다. 첫 공정에서 플라즈마를 안정화시키고 타겟을 세정하였으며, 두 번째 공정에서는 시편 표면의 이물질 제거를 위해 기판에 바이어스 전압을 걸어주어 시편 표면에 플라즈마 에칭을 10분 동안 실시하였다. c-BN 증착 공정은 초기 B₄C의 증착을 행하였으며, 이 공정은 50 sccm (standard cubic centimeter) 유량의 100% Ar 가스 분위기에서 300W의 타겟 파워를 공급하여 400°C의 기판온도에서 60분 동안 실시하였다. 이 후 Ar 가스와 N₂ 가스의 유량을 15분 동안 Ar 가스는 50 sccm에서 0 sccm 으로 점차적으로 줄이고, N₂ 가스는 0 sccm에서 50 sccm으로 점차적으로 높였으며, 최종 c-BN 증착 공정은 50 sccm 유량의 100% N₂ 가스 분

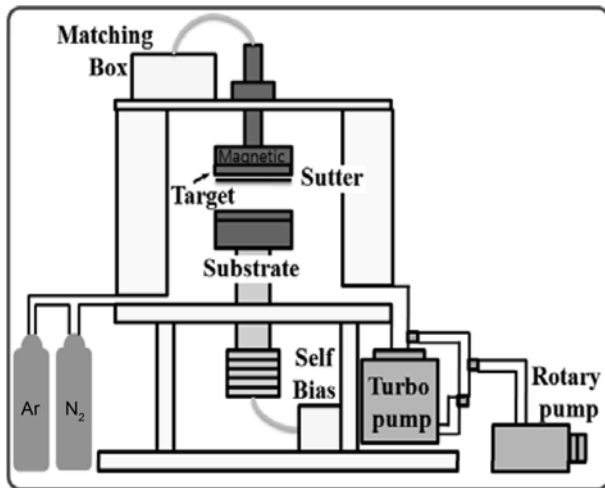


Fig. 1. Schematic diagram of RF sputtering system.

Table 1. The conditions for the B₄C and c-BN layer deposition processes.

	Precoating	Ar etching	B ₄ C	c-BN
Working gas (sccm)	Ar: 50	Ar: 50	Ar: 50	N ₂ : 50
Target Power (W)	300	300	300	400
Sub Bias (V)		-300		-172
Sub Temperature (°C)	100	400	420	470
Pressure (Pa)	2.67	2.67	0.33	0.28
Time (min)	10	20	60	30

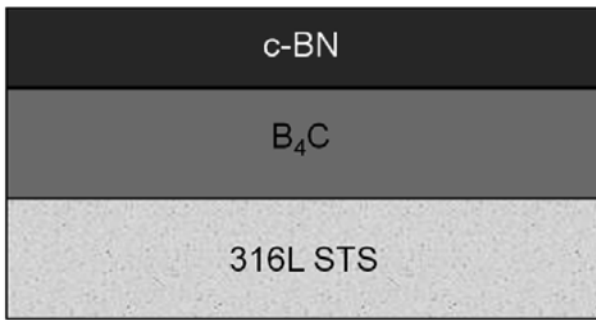


Fig. 2. Model of B₄C and c-BN deposition layer on 316L STS.

위기에서 400W의 타겟 파워와 -172V의 기판 바이어스를 인가하고 470°C의 기판온도에서 60분 동안 실시하였다. 이러한 과정을 거쳐 최종적으로 얻어진 c-BN 박막층의 모델 구조는 Fig. 2와 같다.

2.2 c-BN박막 분석

c-BN박막의 단면은 다이아몬드 날을 이용하여 시편을 절단하고 연마한 후, 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM, S-4700, Hitachi)을 통하여 관찰하였다. c-BN 박막층의 조성 분석을 위해 X-선 광전자 분광 분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS, VG Multilab 2000, Thermo VG Scientific)를 이용하여 성분원소를 정성적으로 분석하고 B원소와 N원소의 결합 에너지를 통하여 BN의 결합형태를 조사하였다. 이 때 정성분석은 C1s의 결합에너지 값을 284.6 eV¹³⁾로 하여 각각의 피크 값을 보정한 후 행하였다. 증착된 박막의 기계적 특성을 관찰하기 위해 Nanoindenter (Nanoindenter XP, MTS)를 이용하여 각각의 316L STS, B₄C, c-BN에 대한 경도와 탄성계수를 측정하였다.

2.3 c-BN박막의 마모시험

마모 실험은 마모 시험기(PD-102, R&B)를 이용하여 ASTM G163-99¹⁴⁾에 기준한 pin-on-disc방법으로 행하였으며, 대기 중의 조건에서 실시하였다. 시편과 맞닿는 기준 핀은 직경 2 mm의 금형강이었으며, 시편에 10N의 하중을 주어 60 rpm의 속도로 직경 6 mm의 원주를 따른 원운동으로 600초 동안 실시하였다. 데이터의 비교는 316L STS강과 중간층인 B₄C, c-BN의 마찰계수(friction coefficient)를 각각 측정하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 본 연구의 공정조건인 r.f. sputtering에 의해 증착된 박막의 단면을 FE-SEM으로 관찰한 미세조직이다. 316L STS강 위에 증착된 박막의 전체적인 두께는

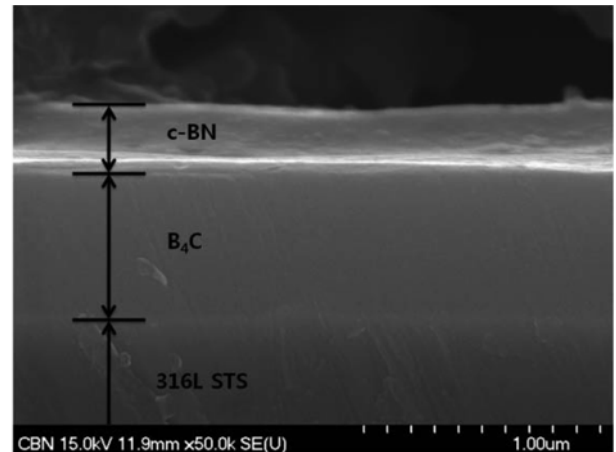


Fig. 3. SEM cross sectional image of the B₄C and c-BN film on 316L STS.

850 nm정도이였으며, 초기 B₄C코팅 층의 두께는 약 630 nm정도 이었다. B₄C코팅 층 위에 c-BN을 증착하는 과정에서 발생하는 C-B-N gradient층은 c-BN층과 B₄C층과의 접합력 향상에도 기여를 하는 것¹⁵⁾으로 보고된 바 있으나 본 연구에서는 확인하지 못하였다. 최종적인 c-BN 층은 220 nm의 두께로 증착이 되었음을 확인할 수 있었다.

316L STS강 표면에 형성된 c-BN층의 화학조성 및 각 원소들의 함량은 XPS분석을 통하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 전체적인 스펙트럼을 살펴보면 O, N, C, B의 원소들이 각각 검출되었다. 이들 각 원소의 정량적인 함량과 결합에너지는 Table 2에 나타내었다. c-BN층의 주요 원소인 B와 N원소는 각각 37.6%와 37.5%로 거의 1:1에 가까운 비율로 혼합되었음을 확인하였다. B와 N의 결합에너지로부터 확인하는 c-BN결합은 일반적으로 sp³형태로 표현하며, 이 때의 B1s와 N1s의 결합에너지 값은 190.8eV와 398.4eV^{16,17)}을 기준으로 하였다. 본 실험에서 측정된 B1s와 N1s의 결합에너지 값은 각각 190.86eV와 398.61eV로 이론 값과 거의 비슷한 값을 나타내었는 바, 최종 증착된 박막은 sp³형태의 c-BN결합 구조로 이루어져있음을 확인하였다. 그 외에 O원소의 검출은 챔버나 시편, 타겟의 표면으로부터 발생된 불순물로 판단되며, C원소는 B₄C타겟을 이용하여 증착을 하기 때문에 타겟으로부터 발생된 탄소로 간주된다.

Fig. 5는 316L STS강 표면에 형성된 c-BN박막의 경도와 탄성계수를 nanoindenter로 측정하여 나타낸 결과이다. 316L STS강의 경도는 대비를 위해 인용한 값으로 6.2 GPa¹⁸⁾을 사용하였다. 그리고 본 실험에서 측정된 B₄C의 경도 값은 28.9 GPa이였으며, c-BN의 경도 값은 46.8 GPa 이었다. 즉 316L STS강 표면에 c-BN박막을 증착한 후 스테인리스강의 표면 경도는 7배 이상

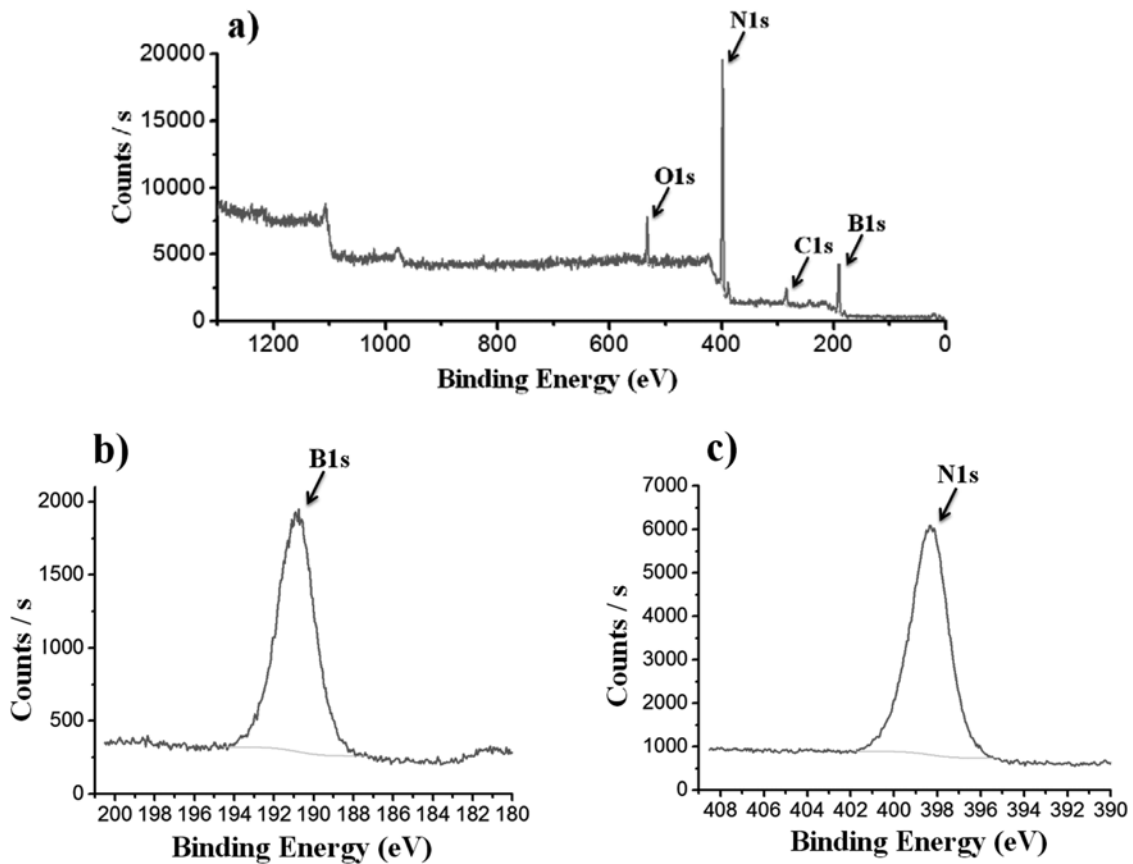


Fig. 4. (a) XPS spectra of the BN film coated at a target power of 400 W for 30 min., and XPS high resolution spectra of the BN film (b) B 1s and (c) N 1s.

Table 2. The detailed XPS results for atomic percent and binding energy of c-BN film.

Element	at. %	Binding Energy (eV)
C1s	17.23	284.6
O1s	7.61	531.89
B1s	37.64	190.86
N1s	37.52	398.61

증가되었다. 오스테나이트계 스테인리스강의 표준시편의 탄성계수는 190~210 GPa^{19,20)}인 반면, 측정된 B₄C의 탄성계수는 481.1 GPa, c-BN의 탄성계수는 B₄C보다는 낮은 345.7 GPa로 나타났다. 이는 코팅전의 316L STS 강보다 최종적으로 약 2배 정도 증가된 값이다.

Fig. 6은 pin-on-disc 방법으로 316L STS강과 중간층인 B₄C, c-BN의 마모시험에 대한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6의 결과는 Raadnu²¹⁾ 등의 실험 결과와 유사하였으며, 초기에는 마찰계수 값이 급격히 증가하였고, 50회 이후부터는 일정한 패턴을 나타내었다. 측정된 316L STS 강의 마찰계수는 평균 0.35이며, B₄C를 증착했을 시에

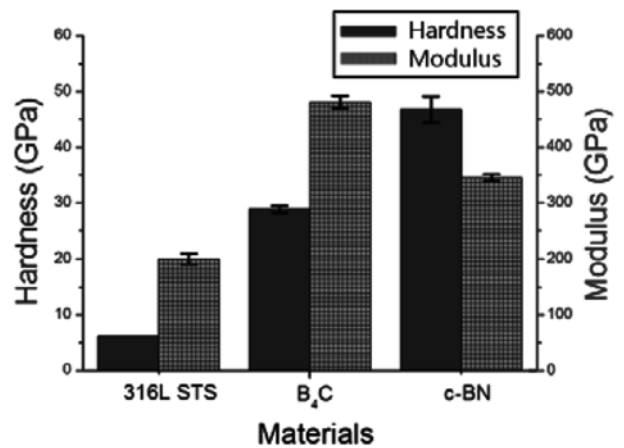


Fig. 5. Hardness and elastic modulus of 316L STS¹⁸⁻²⁰⁾, B₄C and c-BN measured using nanoindenter.

는 평균 0.27, c-BN으로 증착했을 시에는 평균 0.16을 나타내었다. 즉 c-BN 으로 코팅된 316L STS강의 마모계수가 약 0.35 에서 0.16로 절반 이하로 감소하였고, 내마모특성은 c-BN을 증착을 통하여 약 두 배 정도 향상되었다.

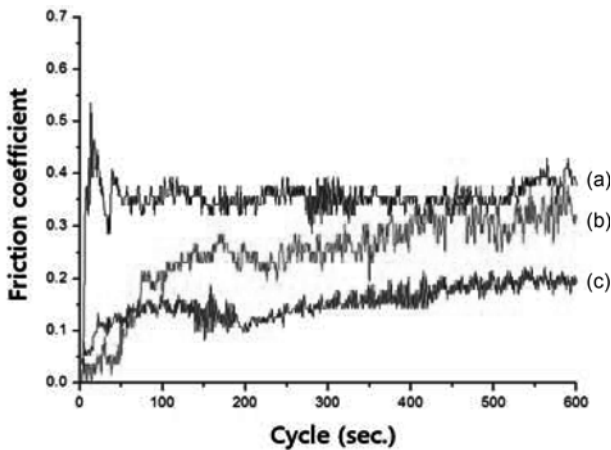


Fig. 6. Friction coefficients of (a) 316L STS, (b) B₄C and (c) c-BN measured using pin-on-disc.

4. 결 론

316L STS강의 마모특성을 향상시키기 위하여 r.f. magnetron sputtering 방법으로 증착된 c-BN 연구에 대한 결론은 다음과 같다.

1. r.f. magnetron sputtering법에 의해 증착된 코팅 층의 두께는 약 1 μm 정도였으며, 이 중 c-BN 층은 220 nm, B₄C 층은 630 nm 정도 증착되었다.

2. XPS 분석을 통해 얻은 B/N의 원자비율은 약 1이었으며, B와 N의 결합에너지를 통하여 최종 형성된 박막 층의 결정구조는 sp³ 형태의 c-BN임을 알 수 있었다.

3. Nanoindenter를 통하여 측정된 c-BN의 표면경도는 46.8 GPa, 탄성계수는 345.7 GPa의 값을 나타내었다.

4. 316L STS강에 c-BN을 증착했을 때의 마찰계수는 증착 전 보다 그 마찰계수 값이 0.35에서 0.16으로 감소되었으며, 316L STS강의 내마모특성은 c-BN을 증착을 통하여 약 두 배 정도 향상되었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 전남대학교 연구년 교수연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. -J. Cho, Y. -H. Kim, H. -S. Jang, T. -J. Kang and W. -H. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(5), 229 (2008) (in Korean).
2. L. Blunta, P. Bills, X. Jianga, C. Hardakerb and G. Chakrabarty, *Wear*, **266**, 424 (2009).
3. F. Watari, A. Yokoyama, M. Omori, T. Hirai, H. Kondo, M. Uo and T. Kawasaki, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 893 (2004).
4. L. V. Wilches, J. A. Uribe and A. Toro, *Wear*, **265**, 143 (2008).
5. K. V. Sudhakar, *Eng. Fail. Anal.*, **12**, 249 (2005).
6. Peter A. Dearnley and G. Aldrich-Smith, *Wear*, **256**, 491 (2004).
7. M. Azzi, M. Paquette, J. A. Szpunar, J. E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, *Wear*, **267**, 860 (2009).
8. D. J. Kester, K. S. Ailey and R. F. Davis, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 332 (1994).
9. T. -S. Yang, T. -H. Tsai, C. -H. Lee, C. -L. Cheng and M. -S. Wong, *Thin Solid Films*, **398**, 285 (2001).
10. M. A. Djouadi, O. Banakh, A. Soltani, R. Sanjines and F. Levy, *Thin Solid Films*, **398-399**, 205 (2001).
11. M. Keuncke, E. Wiemann, K. Weigel, S.T. Park and K. Bewilogua, *Thin Solid Films*, **515**, 967 (2006).
12. S. Matsumoto and W. Zhang, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1868 (2001).
13. S. Delpeux, F. Beguin, R. Benoit, R. Erre, N. Manolova and I. Rashkov, *Eur. Polym. J.*, **34**, 905 (1998).
14. ASTM international, *ASTM Book of Standard, Section 03.02*
15. K. Yamamoto, M. Keuncke, K. Bewilogua, Zs. Czigany and L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, 881 (2001).
16. Liudi Jiang, A. G. Fitzgerald, M. J. Rose, A. Lousa and S. Gimeno, *Surf. Interface Anal.*, **34**, 732 (2002).
17. Angleraud B, Cahoreau M, Jauberteau I, Aubreton J and Catherinot A, *J. Appl. Phys.*, **83**, 3398 (1998).
18. X. H. Chen, J. Lu, L. Lu and K. Lu, *Scr. Mater.*, **52**, 1039 (2005).
19. ASM International Handbook Committee, *ASM Metals Reference Book, 2nd ed.*, p. 268, American Society for Metals, Metals Park, OH, USA, (1983).
20. AISI Type 316L, *Mechanical Properties*, <http://www.efunda.com>. Retrieved March 14, 2010.
21. S. Raadnui, S. Mahathanabodee and R. Tong Sri, *Wear*, **265**, 546 (2008).