

하이브리드 코팅 시스템으로 제조된 초고경도 Ti-Si-C-N 코팅막의 기계적 특성 평가

김광호[#] · 강신후¹ · 강명창²

Mechanical evaluation of superhard Ti-Si-C-N coatings prepared by a hybrid coating system

K. H. Kim, S. H. Kang, M. C. Kang

Abstract

Quaternary Ti-Si-C-N coatings were deposited on WC-Co substrates by a hybrid coating system of arc ion plating (AIP) and sputtering techniques using Ti and Si targets, in an Ar/N₂/CH₄ gaseous mixture. The crystallinity, bonding status, and microstructure of the Ti-Si-C-N coatings were measured by X-ray diffractometer (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The micro-hardness of Ti(C,N) and Ti-Si-N coatings were about 30 and 40 GPa, respectively. As the Si was incorporated into Ti(C,N) coatings, the Ti-Si-C-N coatings having Si content of 8.9 at.% showed the maximum hardness value of about 55 GPa. In this work, the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-C-N coatings were systematically investigated.

Key Words : Hybrid coating system, Ti-Si-C-N, Microstructure, Mechanical properties

1. 서론

최근에, 3 성분계 Ti(C,N) 코팅막은 우수한 화학적, 열적 안정성으로 인한 높은 경도 때문에 현재까지 다양한 공구 및 금형을 위한 코팅막으로 사용되고 있으며, 절삭공구, 금형, 드릴공구 등과 같은 표면 내부식성과 가공성의 증가를 위해 코팅막분야에 광범위하게 적용되고 있다[1~2]. 대부분 Ti(C,N) 코팅막은 Arc 타겟의 Ti 소스와 직접적인 메탄(CH₄)과 질소(N₂)의 혼합된 가스들을 사용하여 증착하였고, Ti(C,N) 코팅막의 합성과 미세구조에 관한 많은 연구들이 활발히 진행되었다. 일반적으로 보고되고 있는 Ti(C,N) 코팅막이 30 GPa 정도의 높은 경도값을 가지는 이유는 탄소원자가

TiN 에 고용강화 됨에 따라서 잔류응력 발생의 영향에 의해 기인된다고 알려져 있다[3]. 그러나 Ti(C,N) 코팅막은 특히 연한 모재 위에 증착될 때 분쇄경향이 나타나고, 마모시에 모재로부터 쉽게 깨어지는 매우 경한 특성들 때문에, 모재, 증착변수, 화학양론과 마모거동 등에 많은 변화가 발생한다고 보고되고 있다. 한편 경질 코팅막을 위한 Ti-Si-N 코팅막은 우수한 기계적 특성과 고온 내산화성으로 인하여 최근에 주목받으며 연구되고 있다. 특히 Ti-Si-N 코팅막은 나노크기의 TiN 결정이 비정질상의 Si₃N₄ 기지 속에 둘러싸여 있는 나노복합체의 미세구조로 인하여 40 GPa 이상의 높은 경도 값을 가지는 것으로 알려져 있다[4~5].

최근에 4 성분계 Ti-Si-C-N 코팅막은 30 GPa 의

1. 서울대학교 재료공학부

2. 부산대학교 정밀 정형 및 금형가공연구소

교신저자 : 부산대학교 재료공학부,

E-mail : kwokim@pusan.ac.kr

경도값을 갖는 Ti(C,N) 코팅막과 40 GPa 이상의 고경도를 갖는 Ti-Si-N 코팅막의 장점을 모두 지닌다고 설명되고 있다. 따라서 본 연구에서는, 아크 이온 플레이팅(Arc Ion Plating)방법과 스퍼터링(DC magnetron sputtering)방법을 결합한 하이브리드(Hybrid)코팅 방법을 이용하여 Si의 첨가량에 따른 나노복합체 Ti-Si-C-N 코팅막을 WC-Co 모재 위에 증착하고, 그 미세구조의 변화와 기계적 특성에 관한 연구를 체계적으로 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 Ti-Si-C-N 코팅막의 증착

본 연구에서는, AIP(Arc Ion Plating)방법과 마그네트론 스퍼터링(DC magnetron sputtering)방법을 결합시킨 하이브리드(Hybrid)코팅 시스템으로 WC-Co 모재 위에 코팅막을 증착하였다. Disk 형태로 제작된 WC-Co 모재를 20 분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정시킨 후, 증착 전 다시 bias -600V 로 32 Pa의 Ar 분위기에서 15 분간 이온 세정(Ion Bombardment)을 시행하였다. 본 하이브리드 코팅 시스템을 사용한 Ti-Si-C-N 코팅막 합성의 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

Table 1 Typical deposition conditions for Ti-Si-C-N coatings by hybrid coating system

Base pressure	7×10^{-5} Torr
Working pressure	5×10^{-4} Torr
Working gas	CH ₄ / N ₂ = 20 / 40 sccm
Arc material	Ti (99.99 %)
Sputter material	Si (99.99 %)
Arc current	60 A
Sputter current	0 ~ 2.2 A
Substrate Temperature	300 °C
Substrate bias voltage	- 60 V

2.2 Ti-Si-C-N 코팅막의 물성평가

Ti-Si-C-N 코팅막의 결정성을 확인하기 위하여 CuK_α 선을 이용한 X-선 회절 분석을 실시하였다. 코팅막내의 결정립 크기는 전계 방출형 투과 전자현미경(field emission-transmission electron microscope: FE-TEM, JEOL, JEM-2010F)으로 직접 관찰하였고, 코팅막의 다른 구조적인 정보는 제한 시야 회절 패턴(selected area diffraction pattern: SADP)과

고분해능 투과 전자 현미경법(high-resolution transmission electron microscopy: HRTEM)을 이용해 분석하였다. Ti-Si-C-N 코팅막의 화학적 결합상태를 관찰하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Scientifics, ESCALAB 250, KBSI)을 사용하였다. 또한 코팅막의 미세경도는 25 g하중에서 누프 미소경도기(Knoop indenter, Matsuzawa, MMT-7)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 Si함량에 따른 Ti(C,N) 코팅막과 Ti-Si-C-N 코팅막의 X선 회절 패턴을 나타낸다. Ti-Si-C-N 코팅막의 회절 패턴은 TiN 결정에 carbon이 고용강화(solid solution)되어 있는 Ti(C,N) 결정이 (111), (200), (220), (311), (222) 등의 다배향성으로 성장했음을 나타낸다. 그러나, 질화규소(Si₃N₄) 결정상과 탄화규소(SiC) 결정상 및 TiSi₂같은 규화 티탄늄 결정상에 부합하는 XRD peak는 전혀 관측되지 않았다. 이러한 결과는 Si가 비정질상의 Si₃N₄나 SiC로 존재하는 것을 설명하는데 적용될 수 있다. Ti(C,N) 코팅막에 Si가 첨가될수록 피크 강도는 점차적으로 감소하였고, Si함량이 15.5 at.%일 때 피크가 사라지기 시작하였다. 게다가, 피크의 형상은 Si함량이 증가함에 따라 퍼짐(broadening)현상을 보였다. 일반적으로 XRD피크의 broadening현상은 결정격자 내에서 증가된 잔류응력 또는 결정입자 크기의 감소 때문에 일어난다고 알려져 있다.

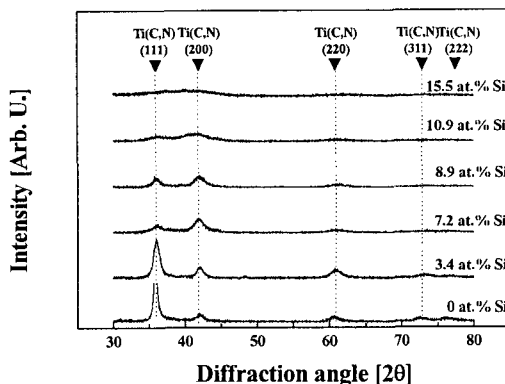


Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of Ti-C-N and Ti-Si-C-N coatings with various Si content

그림 2는 다양한 Si함량에 따른 Si 2p 결합에너

지 근처의 XPS spectra를 보여준다. Si 2p의 결합에너지는 101.8eV에서 화학양론적인 Si_3N_4 와 잘 부합하며, Si_3N_4 화합물에 대응하는 결합에너지 값인 101.8eV에서 피크가 관측되었을 뿐만 아니라 SiC 화합물에 대응하는 결합에너지 값인 100.4eV와 100.7eV에서 피크가 함께 관측되었다. Si 2p 피크 강도는 Si함량이 3.4 at.%~15.5 at.%로 증가함에 따라 서서히 증가하였고, SiC 화합물의 결합에너지 값(100.4eV, 100.7eV)은 감소하였다. 전체적인 Si 2p 결합에너지 값은 약간의 SiC 화합물을 함유한 Si_3N_4 화합물의 피크강도를 보여준다. 그림 1과 그림 2의 결과로부터, Si는 Ti-Si-C-N 코팅막내에서 약간의 SiC를 함유한 Si_3N_4 상으로 주로 존재하고 있음을 알 수 있다.

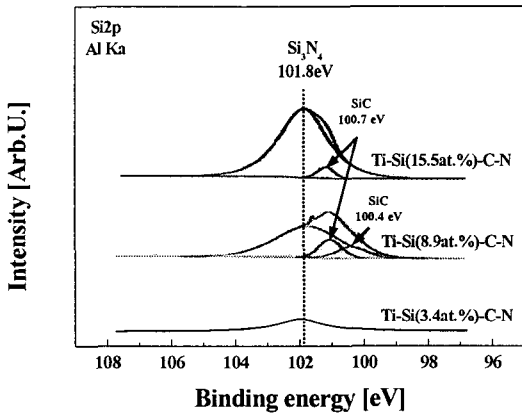


Fig. 2 XPS spectra near the binding energy of Si 2p for Ti-Si-C-N coatings with various Si content

이번 실험결과를 통해서 얻어진 Ti-Si-C-N 코팅막의 미세구조를 명백히 하기 위하여, 각각 8.9 at.%와 15.5at.%의 Si함량을 가지는 시편들의 TEM 이미지를 조사하였다. 그림 3은 각각 8.9 at.%와 15.5 at.%의 Si를 함유하는 Ti-Si-C-N 코팅막의 단면 고분해능 투과 전자현미경 (HRTEM) 사진과 전자회절 패턴을 보여준다. HRTEM 사진들과 회절 패턴을 통하여 Si함량의 증가에 따른 Ti-Si-C-N 코팅막은 결정상과 비정질상이 복합적으로 형성되어 있음을 알 수 있다. 8.9 at.%의 Si함량을 가지는 Ti-Si-C-N 코팅막은 결정입자크기가 크고 주상구조를 가지는 Ti(C,N)결정 사이로 비정질의 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 가 침투(percolation)하는 현상으로 인하여 입자가 미세해지며(약 8~10nm), 비정질 matrix내에 결정입자가 골고루 분포하는 나노복합체 미세구

조로 바뀐다(그림 3a). 또한, Ti-Si-C-N 코팅막내에 Si 함량이 더 증가하면 비정질상이 상대적으로 증가했음을 보여준다(그림 3b). 따라서 본 연구에서 합성한 Ti-Si-C-N 코팅막은, Si가 Ti(C,N) 코팅막에 첨가될수록 비정질상의 Si_3N_4 (약간의 비정질상의 SiC를 함유한) matrix 내에 나노 크기의 Ti(C,N) 결정상이 박혀 있는 나노 복합체의 미세구조를 가지는 것으로 결론 지을 수 있다.

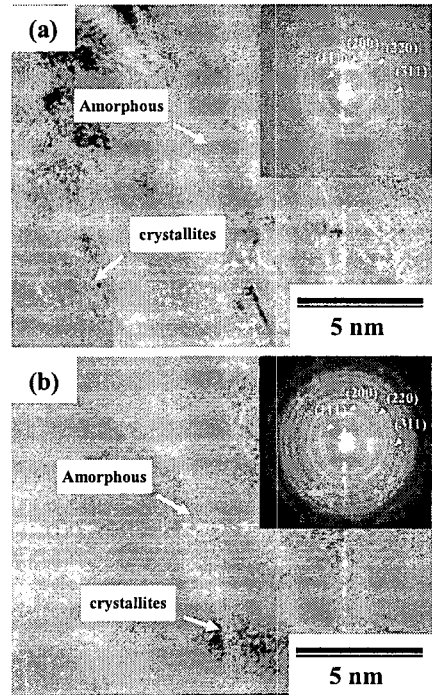


Fig. 3 Cross-sectional HRTEM images and electron diffraction patterns for Ti-Si-C-N coatings having different Si contents. (a) 8.9 at. % 15.5 at. %

그림 4는 다양한 Si함량에 따른 Ti-Si-C-N 코팅막의 micro-hardness를 보여준다. Ti-Si-C-N 코팅막내에 Si함량이 증가할수록 경도값이 증가하여, Si 함량이 8.9 at.%정도일 때 약 55 GPa의 높은 경도값을 보였다. 그러나 Si함량이 8.9 at.% 이상으로 증가할수록 경도값이 다시 감소하는 경향을 보였다. Ti(C,N) 코팅막에 Si가 첨가됨에 따라 경도가 급격하게 증가하는 요인으로는 다배향성의 미세한 Ti(C,N) 결정립들을 균일하게 분포시키고, 미세구조적 유연성을 가지는 것으로 설명할 수 있는 비정질의 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 에 의한 강한 결합에너지

(cohesive energy)와 Ti(C,N) 결정상 사이로 비정질 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 의 침투에 의한 결정립 크기의 미세화에 따른 결정립계 강화 (Hall-petch relation)로 설명할 수 있다. 8.9 at.%의 Si를 함유하는 Ti-Si-C-N 코팅막은 Ti(C,N) 결정상이 나노 크기로 미세화되고, 비정질상의 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 기지(matrix)내에 균일하게 분포하기 때문에 약 55 GPa의 높은 경도값을 가진다. 이러한 미세구조적인 모델은 여러 연구자들과 S. Veprek이 제시한 나노복합체의 개념과 잘 일치한다. 그러나, 코팅막내에서 Si함량이 더욱더 증가하면 경도값은 오히려 감소하는데, 그러한 이유는 비정질상의 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 층이 상대적으로 두꺼워져 나노결정상과 비정질상의 이상적인 나노복합체의 상호작용은 사라지고, 비정질상의 성질에 대한 영향을 크게 받게 되기 때문이다.

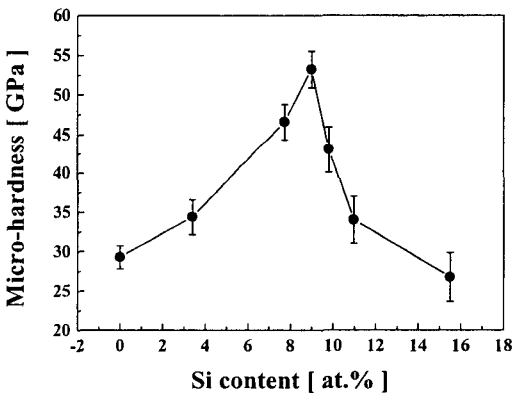


Fig. 4 The micro-hardness values of the Ti-Si-C-N coatings with various Si contents

4. 결론

본 연구에서는 AIP와 sputtering 방법을 결합시킨 하이브리드 코팅시스템으로 WC-Co모재위에 Ti-Si-C-N 박막을 증착하였다. Si가 Ti(C,N) 코팅막에 첨가될수록, 8.9 at.%의 Si를 함유하는 Ti-Si-C-N 박막은 약 55 GPa의 높은 경도값을 보였다. XRD, XPS, HRTEM 등의 분석 결과로부터, 4성분계 Ti-Si-C-N 코팅막은 고용체 나노크기의 Ti(C,N) 결정상과 비정질상 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 의 나노복합체로 이루어졌음을 알 수 있었다. 이는 Ti(C,N) 코팅막에 첨가된 Si는 비정질상의 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 의 침투현상을 발생시켜

Ti(C,N) 결정립을 미세하게 하고 그 결정립을 크게 분포시키는 역할을 하였다. 그러나 Si가 8.9 at.% 이상으로 증가하면, 나노 크기의 결정상과 비정질상의 이상적인 나노복합체의 상호작용은 사라지고, 비정질상 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 의 영향을 크게 받게 되어 경도값은 오히려 감소하였다. Si함량이 8.9 at.% 정도일 때 약 55 GPa의 최고경도를 보이는 Ti-Si-C-N 코팅막의 미세구조는 나노 크기의 Ti(C,N) 결정상(약 8~10nm)이 비정질상의 Si_3N_4 (약간의 SiC를 함유하는) matrix내에 분산된 나노 복합체임을 보였다.

후 기

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받은 국가 지정 연구실 사업(NRL) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] L.F. Senna, C.A. Achete, T. Hirsch, F.L. Freire Jr., 1997, Structural, chemical, mechanical and corrosion resistance characterization of TiCN coatings prepared by magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol., Vol 94-95, pp. 390~397.
- [2] P. Huber, D. Manova, S. Mandl, B. Rauschenbach, 2003, Formation of TiN, TiC and TiCN by metal plasma immersion ion implantation and deposition, Surf. Coat. Technol., Vol 174-175, pp. 1243~1247.
- [3] L. Karlsson, L. Hultman, M.P. Johansson, J.-E. Sundgren, H. Ljungcrantz, 2000, Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) films, Surf. Coat. Technol., Vol 126, pp. 1~14.
- [4] S. Veprek, 1999, The search for novel, superhard materials, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 17 (5), pp. 2401~2420.
- [5] J. Pastscheider, T. Zehnder, M. Diserens, 2001, Structure-performance relations in nanocomposite coatings, Surf. Coat. Technol., Vol 146-147, pp. 201~208.