

Arc Ion Plating으로 합성된 Cr-ON 코팅막의 미세구조 및 기계적 성질

Microstructure and Mechanical Properties of Cr-O-N Coatings Synthesized by Arc Ion Plating

윤준서, 최지환, 김광호*
부산대학교, 재료공학과

초 록: CrN 코팅막은 고온에서 치밀한 Cr₂O₃ 확산방지막을 형성함으로 800℃까지 기계적성질을 유지할 수 있다. 본 실험에서는 Ar, N₂, 그리고 O₂ 가스 분위기에서 AIP(Arc Ion Plating) 기법에 의해 다양한 조성의 Cr-O-N 박막을 Si(200) 과 AISI 304 기판 위에 증착되었다. Cr-O-N 코팅막은 47.4at% 미만의 산소함량을 포함할 때까지 B1구조를 유지하였고 코팅막 내 산소함량 24.6at%에서는 강한 XRD peak intensification을 나타내었다. 47.4at%에서는 결정상을 전혀 찾아볼 수 없는 전이구조를 나타내었고, 그 이상의 산소함량에서는 Cr₂O₃ 결정상을 나타내었다. Cr-O(17at%)-N 조성의 코팅막에서는 (200)배향의 Grain 크기 증가 및 압축잔류응력이 증가하였으나, 그 이상의 산소함량에서는 점차 감소하였다. Cr-O(24.6at%)-N 조성의 코팅막이 가장 높은 경도를 나타내었고, 산소함량이 증가할수록 점차 향상된 마찰특성을 보였다.

1. 서 론

오늘날 산업현장에서는 생산효율을 증가시키기 위해 더 빠르고 향상된 절삭성능의 기계코팅막이 요구되어지고 있다. 이러한 요구사항은 향상된 절삭성능을 지닌 재료개발로 이어졌는데, 이러한 대표 재료로는 Al, Si, Mo 등이 포함된 CrN, TiN 경질 박막 등이 있다. 하지만 고속가공에서 수반되는 높은 온도를 고려할 때 TiN에 비해 상대적으로 고온 안정성이 높은 CrN 계 코팅막이 더욱 매력적인 재료라 할 수 있다. CrN은 고온에서 치밀한 표면 Cr₂O₃ 층을 형성한다. Cr₂O₃는 확산방지막으로 작용하면서 내부 CrN 고유의 기계적 성질을 유지시킬 뿐 아니라 K. Chang et al.이 실험적으로 증명했듯이 내산화성을 향상시킨다.^[1] 평형상태에서 Cr-O와 Cr-N 각각의 결합상은 NaCl 과 Rhombohedral 구조를 가지기 때문에 Cr-O-N 코팅은 nano crystalline chromium-nitride와 amorphous or nanocrystalline chromium-oxide로 구성되어야 한다.^[2] 하지만 속도론적 관점에서 볼 때, -PVD법에서는 성장하는 박막과 플라스마 사이의 포텐셜에너지 차이만큼 스퍼터 및 해리현상이 발생하는 등의 복잡한 반응이 발생한다. 고용체 Cr-O-N이 만들어질 수 있다.^[3] 본 실험에서는 높은 이온화에너지로 잘 알려진 AIP 법으로 Cr-O-N 코팅막이 제조되었으며, 플라스마 비평형적 상태를 통한 고용체 Cr-O-N 박막의 가능성과 그 강화 메커니즘을 밝히고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

3성분계 Cr-O-N 코팅막은 N₂, O₂, 그리고 Ar 가스 혼합체를 이용하여 AIP(Arc Ion Plating) 기법에 의해 Si(200) 과 AISI 304 기판위에 증착되었다. Cr Arc cathode gun 과 회전이 가능한 수직시편 지지대는 약 100cm만큼의 거리를 유지하고 있다. 각각의 기판은 20분간 아세톤 및 알코올로 초음파 세정하였다. 증착조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. Cr-O-N의 증착조건	
Base pressure	3.5*10 ⁻⁵ Torr
Working pressure	2.0*10 ⁻³ Torr
Reactive / Inert gas ratio	7 : 4
O ₂ /(N ₂ +O ₂) Gas ratio	0 ~ 1
Arc current	50A
Substrate bias voltage	0V
Deposition time	60min

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 산소 함량에 따른 Cr-O-N 코팅막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. Cr-O-N 코팅막은 47.4at% 미만의 산소함량을 포함할 때까지 B1구조를 유지하였다. 코팅막 내 산소함량 24.6at%에서는 강한 XRD peak intensification을 나타내었고, 산소함량 17at%에서는 CrN(200) peak보다 -0.53만큼 저각으로 이동하였다. 반면 산소함량 24.6~ 35.0at% 범위의 코팅막에서는 CrN(200) peak이 +0.12만큼 회복되고 유지하는 현상을 보였다. 그림 2. 에서는 산소함량 47.4at% 미만의 CrN(200)peak을 바탕으로 계산한 Grain size를 나타내었다. 산소함량 17at%까지 증가하는 반면, 그 이상의 산소함량에서는 지속적인 감소를 보이다가 Rhombohedral phase로 변화하였다. 이러한 결과를 바탕으로 볼 때, 산소함량 17at%까지는 Cr-N의 NaCl격자 내 산소원자가 고용상으로 존재한다고 볼 수 있다. 산소함량이 17at%를 초과할수록 grain size는 점차 감소하고 결국 47.4at%에서는 XRD 분석으로 검출할 수 없을 정도로 작은 grain이 형성되었다 예상된다. 이러한 현상은 Grain boundary에 발생하는 비정질상 양이 증가함에 따라 기인한 solute-drag effect 때문이다.^[2] 그림3.에서는 laser method(angle of reflection) 법으로 측정된 막내 잔류응력을 나타내고 있다. 잔류응력의 변화 또한 위에서 설명한 G.B.의 비정질상 증가를 뒷받침한다. 산소함량 17at%까지는 압축잔류응력이 증가하는데, 이는 CrN 격자 내부로 O가 고용되어 들어가기 때문이다. 산소함량 17at% 초과 범위에서는 압축 잔류응력이 점차 완화된다. 이것은 Grain size가 감소함에 따라 각각의 Grain이 느끼는 비표면적이 증가하게 되고, 따라서 Grain 최외각에 위치하고 있는 고용상 O가 쉽게 G.B.로 확산되어 나오기 때문이다. 그림 4는 누프 미소 경도계를 사용하여 O 함량에 따른 Cr-O-N 코팅막의 미소 경도 변화를 나타낸다. O의 함량이 24.6at.%에서 최대 경도인 2880HK를 나타내었다. 이는 일정 수준의 고용체강화 효과, 그리고 G.B.에 형성된 비정질상으로 인한 Grain size 감소에 의해 설명된다. 한편, 그 이상의 산소함량에서는 비정질상의 증가로 인해 Dislocation의 이동이 원활해지면서 경도가 감소하는 경향을 나타낸다. 그림5.에서는 대표적인 Cr-O-N 코팅막에 대한 XPS Fitting 분석 결과를 나타내었다. 막 내 산소함량이 증가할수록

CrO₂, Cr₂O₃ 양이 증가했고 전체 Spectra가 점차 높은 결합에너지 쪽으로 이동하였다. 그림 6.은 Steel ball을 상대재로 사용하여 O 함량에 따른 Cr-O-N의 마찰계수를 나타낸다. O 함량이 증가함에 따라 마찰계수는 점차 감소하는데, 이는 비정질상의 증가로 인한 부드러운 표면과 대기 중의 H₂O와 반응하여 자기윤활막 역할을 하는 표면 산화층이 형성되기 때문이다.^[4]

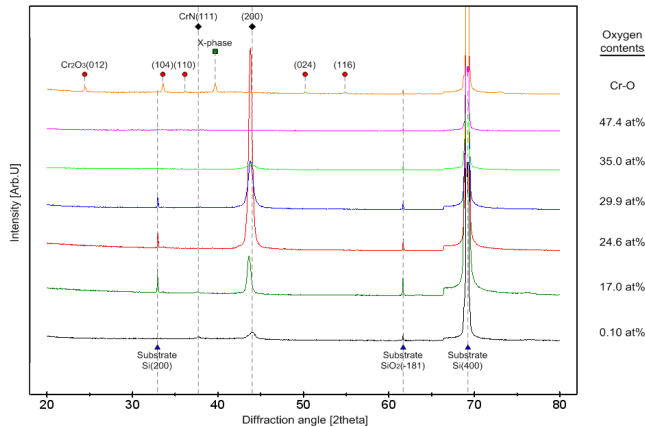


그림 1. 다양한 산소함량에 따른 Cr-O-N XRD patterns

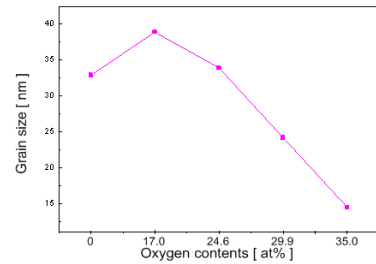


그림 2. 산소 함량에 따른 CrN(200)의 Grain size

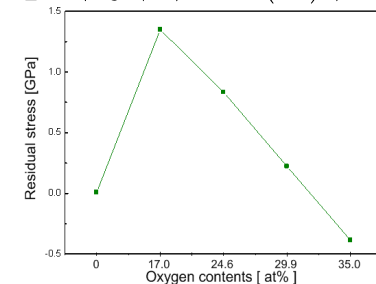


그림 3. 산소 함량에 따른 Cr-O-N의 잔류응력

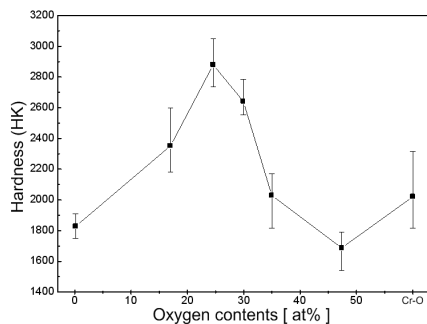


그림 4. 산소 함량에 따른 Cr-O-N의 미세경도 변화

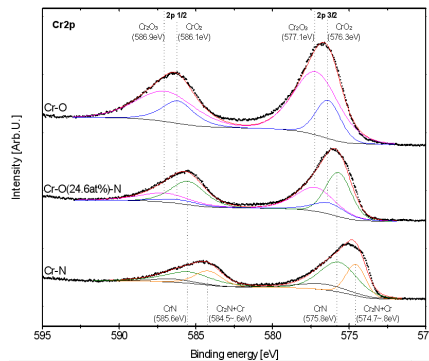


그림 5. 산소 함량에 따른 Cr-O-N의 화학적 결합상태

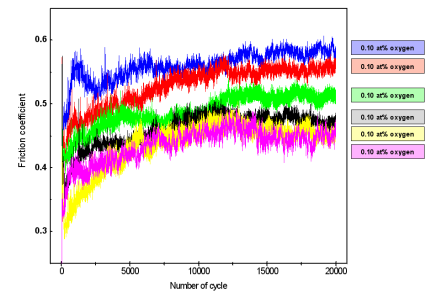


그림 6. 산소 함량에 따른 Cr-O-N의 마찰계수 변화

3. 결 론

AIP 기법에 의해 다양한 산소함량을 지닌 3성분계 Cr-O-N 코팅막이 합성되었다. XRD, Residual stress tester, Knoop indenter, tribometer를 사용하여 각각의 코팅막의 특성을 평가했으며, 산소함량 24.6at%에서 가장 높은 경도를 확인했다. 이 때의 강화 메커니즘은 고용체강화 및 G.B.에 비정질상 형성 때문으로 해석되었다. 한편 마찰계수의 경우, 산소함량이 증가할수록 더욱 우수한 특성을 보였다.

감 사 의 글

본 연구는 과학재단과 과학기술부 국가핵심연구센터 NCRC 프로그램 (R15-2006-022-01002-0)의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] Ku-Ling Chang, Shih-Chun Chung, Shih-Hua Lai, Han-C. Shih, "The electrochemical behavior of thermally oxidized CrN coatings deposited on steel by cathodic arc plasma deposition", Applied Surface Science, 236, 406, (2004)
- [2] L.Castalaya, D. Kurapov, A. Reiter, V.Shklover, P. Schwaller, J. Patscheider, "Effect of the oxygen content on the structure, morphology and oxidation resistance of Cr-O-N coatings", Surface and Coatings Technology, 203, 545, (2008)
- [3] C. Gautier, J. Machet, "Study and elaboration of ternary chromium based compounds (Cr, O, N) deposited by vacuum arc evaporation", Surface and Coatings Technology, 94, 422, (1997)
- [4] M. Urgen, V. Ezirmik, E. Senel, Z. Kahraman, K. Kazmanli, "The effect of oxygen content on the temperature dependent tribological behavior of Cr-O-N coatings", surface and coatings Technology, 203, 2272, (2009)