

PECVD 공정에 의한 TiC, TiN 및 Ti(CN)의 마찰 마모 특성 연구

이봉구*, 오성모⁺, 전찬열⁺⁺, 김정기⁺⁺⁺, 김동현*

(논문접수일 2004. 7. 20, 심사완료일 2004. 11. 18)

A Study on the Friction and Wear Characteristics of TiC, TiN and Ti(CN) with PECVD Process

Bong-Goo Rhee⁺, Seong-Mo Oh^{*}, Chan-Yeal Jeon⁺⁺, Jung-Ki kim⁺⁺⁺, Dong-Hyun Kim⁺

Abstract

In order to determine the wear properties of PECVD ceramic coatings, wear process was evaluated using the coated pin of Falex Tribosystem. Coating materials deposited wear the TiC, TiN and Ti(CN). An experimental process was established to determine the tribological characteristics of friction and wear behavior under the variation of applied load, temperature and sliding distance by the Falex test machine. The experimental results indicate that TiN coatings compared with TiC coatings on the materials have the excellent friction and wear characteristics. However TiC coatings compared with TiN coatings have a low friction coefficient with steel and good thermal stability, and Ti(CN) has the excellent anti-wear property as well as the superiority of extreme pressure property. Compound coatings compared with simple coatings show improved tribological characteristics.

Key Words : Surface modification (표면개질), Friction(마찰), Anti-wear(내마모), Extreme Pressure(극압), Thermal stability(열안정성), Wear(마모)

1. 서론

기계구동계 파손 및 고장의 대부분은 기계 운동 면에서

발생되는 마모입자에 기인되고 있다는 사실에서 볼 때 트라이볼로지 특성을 향상시켜야 함은 누구나가 다 인지하고 있다. 따라서 이에 대한 연구로 국내, 외에서 재료의 표

+ 교신저자, 중부대학교 메카트로닉스공학과(tiger@joongbu.ac.kr)

주소: 312-702 충남 금산군 추부면 대학로 101

* 원광대학교 기계자동차공학부

++ 중부대학교 메카트로닉스공학과

+++ 전북기능대학 컴퓨터응용기계과

면에 여러 가지 재질로써 표면을 개질하고 다양한 방법으로 증착시키고 있다^(1,2). 표면 코팅 기술은 최근에 들어 최고의 관심사가 되고 있는데 이는 세라믹재 특성 그대로 고강도, 고경도, 내산화성 및 내화학적 성질 등 기계요소가 받는 가혹한 조건에 최적의 내성을 지니기 때문이다^(3,4). 특히 마모 특성을 향상시키기 위해서는 여러 가지 방법이 있지만, 그 중에서 탄화질화물계 세라믹 TiN, TiC, TiCN 등이 우수한 내열성, 내마모성, 고경도성이 있어 다른 윤활제와 비교해서 훨씬 고온에서 윤활이 가능하며^(5,6), 일반적으로 가공 공구 인선과 피스톤링의 코팅재료로 많이 사용하고 있다. 이에 Toth⁽⁷⁾는 코팅재료로써 대표적인 TiN과 TiC로 많은 연구를 하였고, 또한 세라믹재가 갖는 고강도, 고경도의 성질은 마찰, 마모 특성의 향상을 극대화 시킬수 있기 때문에 마찰 마모가 문제시되는 기계요소에서의 적용 전망은 매우 밝으며^(8~11), 특히 취약한 환경 즉, 원자력산업과 우주산업 등과 같이 재래의 윤활기술이 제대로 적용될 수 없는 분야에 세라믹 코팅기술의 응용은 절대적으로 필요하다^(12,13). 그러나 이러한 세라믹의 우수한 내마모성에도 불구하고 세라믹의 마찰 및 마모에 대한 연구는 접촉형태와 실험조건에 따라 매우 다른 마찰계수와 마모율을 보이고 있다. 지금까지의 실험방법이나 형태를 보면 일반적으로 핀 온 디스크(Pin on disk) 타입으로 일정한 미끄럼마찰을 연구하였기에 대부분의 연구도 특정한 영역에서만 이루어지고 있어 포괄적인 세라믹 재료의 마모거동에 대한 연구가 부족하다⁽¹⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 핀 온 블록(Pin on block) 방법을 이용하여 화학 증착인 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 코팅으로 시행한^(1,2) TiN과 TiC, 그리고 Ti(CN)의 증착에⁽¹⁵⁾ 대한 마찰, 마모 특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 표면개질에 따른 마찰 마모, 극압특성 등을 조사하기 위하여 펠릭스 시험기를 이용하였고, Fig. 1에 본 실험장치의 개략 도를 도시하였으며, Fig. 2에 저널과 블록을 확대도시 하였다.

시험장치의 주요 구성부분으로는 동력발생부, 동력전달장치, 시험부, 하중작용부, 마모량 측정부, 윤활유 급유부로 구성되어 있다.

동력전달장치는 220V-1/2HP 교류전동기 1425/1725r.p.m으로 회전한다.

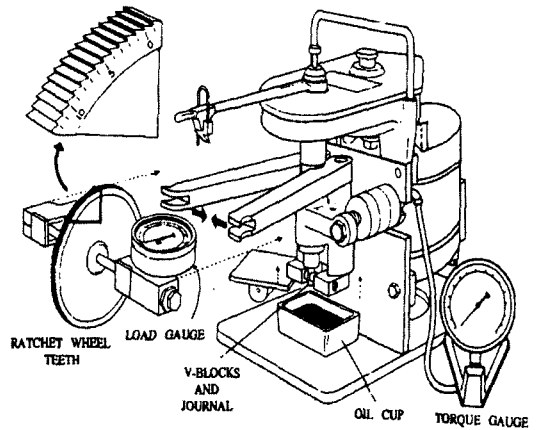


Fig. 1 Schematic diagram of test machine

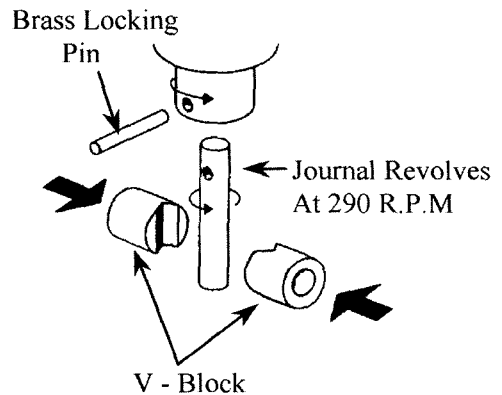


Fig. 2 Detail view of V-blocks and journal arrangement

시험부는 표면을 개질한 저널과 V-블럭으로 구성되어 있으며, 저널은 2개의 V-블럭과 맞닿아 4선 접촉을 하여 290 rev/min.으로 회전한다. 표준시험 저널의 외경은 6.35mm 이고, 길이는 31.75mm이며, V-블럭힘의 각도는 $96 \pm 1^\circ$ 로 되어 있다. 하중 작용부는 너트 크래커(Nut-cracker) 형식으로 작동되는 직접하중이 레버 아암(lever arm)과 스프링을 통해서 V-블럭에 전달되며, 그 하중은 마이크로미터와 같은 래칫휠 기구에 의하여 작동된다. 하중과 토크는 하중계와 토크게이지로 직접 측정할 수 있도록 되어 있으며, 윤활유 급유부는 박막 코팅으로 인한 건조 마찰을 행한다. 단 코팅되지 않은(Non-coating) 경우는 윤활을 행하였다.

2.2 실험재료

코팅재료는 내구, 내식, 내열성이 뛰어난 TiN과 TiC, 그리고 Ti(CN)으로써 각각 6 μm의 두께로 화학증착인 PECVD를 채택하여 각각 이들에 대한 마찰 마모 특성에 따른 트라이볼로지 평가를 하였다.

Table 1은 본 실험에서 사용된 시편의 저널과 V-블럭의 물성 및 화학적 성상을 나타내었다.

2.3 고체윤활 피막의 제조

세라믹 코팅을 하기 위해 아크 이온 플레이팅 장비를 사용하였으며, 코팅작업은 노내에 화학적으로 세척된 공구를 장입한 후, 주어진 온도와 진공도까지 예비 가열원을 이용하여 가열함과 동시에 진공펌프를 사용하여 배기한 다음 이온 세척, 티타늄 코팅 및 본 코팅의 순으로 이루어진다. 이온세척 공정에서는 티타늄 타겟을 접화하여 티타늄 이온을 발생시킨 다음 약 5×10^{-5} Torr의 고진공하에서 시편에 약 500V이상의 음전압을 가하면 Ti이온들이 가속되어, 시편과 충돌하게 되면서 이물질과 산화층을 제거하게 된다. 그 후 Ti중간층 코팅에서 전압을 약 400V 이하로 낮추면 Ti이

온들이 시편 표면에 코팅된다. 이때 티타늄 중간층의 두께는 0.1 ~ 0.3 μm 정도로 조절하며, 이 공정은 코팅층과 모재의 밀착력을 향상시키기 위한 것이다. 마지막으로 본 코팅에서는 음전압을 더욱 낮추고 주어진 양의 반응 가스를 투입하여 원하는 고경도 화합물이 시편 표면에 형성되도록 한다. 코팅시 작업온도는 모재의 변형 및 연화가 일어나지 않는 한도 내에서 가장 높은 온도로 작업하는 것이 유리하나 이는 온도가 높을수록 코팅시 모재표면에서 반응에 참여하는 화학종들이 이동이 쉬우며 이에 따라 조적이 보다 치밀해지기 때문이다.

본 연구에서는 스틸모재의 연화온도를 감안하여 노내 온도를 500°C ~ 700°C로 유지한다. 시편의 위치에 따라 피막 두께의 차이가 발생한다. 이와 같은 현상을 방지하기 위해서 공전과 자전이 동시에 일어나도록 하였다.

2.4 실험 방법 및 측정

2.4.1 코팅층의 두께와 표면특성 실험

코팅층의 두께와 표면 형상을 살펴보기 위해서 금속현미경을 이용하였으며, 코팅층의 두께를 측정하기 위해서 코팅 작업 전에 재료 표면 일부에 테이프를 부착하고 코팅 후 이를 제거한 후 주사 전자현미경을 이용하여 코팅층의 두께를 측정하였다. Table 2는 각종 경질화물의 성분과 특성을 나타내었다.

Table 1 Physical and chemical properties of journal and V-block

Item	Journal (SNC45)	V-Block (SNC631)
Surface roughness Ra [μm]	0.19	0.19
Tensile strength [kgf/mm ²]	≥ 80	≥ 85
Elongation [%]	≥ 17	≥ 18
Reduction of area[%]	≥ 45	≥ 50
Hardness[HIB]	235 ~ 341	248 ~ 302
C	0.12 ~ 0.18	0.27 ~ 0.35
Si	0.15 ~ 0.35	0.15 ~ 0.35
Mn	0.35 ~ 0.65	0.35 ~ 0.65
P	≤ 0.030	≤ 0.030
S	≤ 0.030	≤ 0.030
Cu	≤ 0.030	≤ 0.030
Ni	2.00 ~ 2.50	2.50 ~ 3.00
Cr	0.20 ~ 0.50	0.60 ~ 1.00

Table 2 Microstructural and mechanical properties of TiC, TiN, Ti(CN)

Properties	TiC	TiN	Ti(CN)
Melting point, °C	3160	2850	3300
Density, g/mm ³	4.80	5.44	5.78
Hardness Hv	3200	2500	4000
Chemical stability	poor	good	very good
Friction coefficient with steel (dry condition)	0.76	0.65	0.55
Reaction material	CH ₄	N ₂	CH ₄ , N ₂
Thermal expansion coefficient (10 ⁻³ /°C)	7.61	8.35	8.82

2.4.2 경도특성 시험

얇은 코팅층은 하중에 따라 모재의 영향을 받을 수 있기 때문에 마이크로 비커스 경도 시험기를 이용하여 10g중의 비교적 적은 하중으로써 10회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였다.

2.4.3 마모특성 시험

Fig. 3은 TiC, TiN, Ti(CN) 코팅을 재료 표면에 적용하는 전체적인 공정을 나타내고 있다. 시편에 세라믹 윤활 피막을 코팅하기 전에 솔벤트 등의 안전하고 막을 형성하지 않는 비극성 용제들을 사용하여 표면의 탈지 및 세척을 행하였으며, 이후에 피막과 모재와의 부착력을 증가시키기 위하여 표면의 전처리 작업을 행하였다. 표면의 전처리 작업은 코팅층의 표면 거칠기가 서로 다르고 코팅층의 표면 거칠기는 마찰, 마모 특성에 커다란 영향을 미치므로 0.5 μm 크기의 알루미늄 입자를 이용하여 폴리싱을 했으며, 작업후의 거칠기가 약 0.6~0.9 μm 정도가 되도록 샌드-블러스트 처리방법을 선택적으로 적용하였고 세라믹 윤활 피막의 마찰 마모 시험은 펠릭스 마찰마모 실험기를 사용하였다.

2.4.4 마모량과 비마모량 측정

Fig. 4에 마모 모델을 나타내었으며, 마모량은 아래와 같이 나타내고, 비마모량(Specific wear rate) W_s 는 다음과 같은 식에 의해서 계산된다.

$$W_s = V/NS \text{ (mm}^3/\text{N} \cdot \text{m)}$$

여기서 V는 마모체적, N은 수직 법선하중, S는 미끄럼

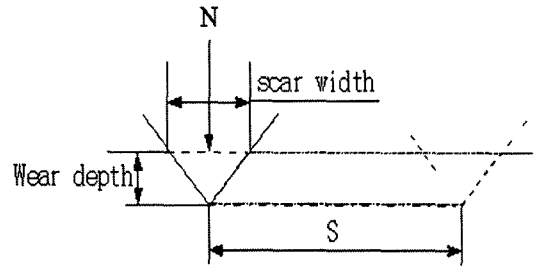


Fig. 4 Wear model for the contact of journal on V-block

거리(Sliding distance)를 나타낸다.

실험은 각각의 조건에 대하여 5회 내지 10회 행하였고, 마모량은 18개, 이가 0.0254mm의 마모에 해당하는 라체트 휠의 이의 수와 마모흔 면적(Wear scar area)을 곱해서 평균값을 구하였으며, 이때 미끄럼 속도는 약 0.16m/초이고, 총 미끄럼 거리는 3.2m이다.

2.4.5 하중변화에 따른 흠면적(Scar Area)측정

하중변화에 따른 마모량 측정을 위하여 토크 게이지와 하중 게이지를 0점에 맞춰놓고 하중을 1.1, 2.2, 3.3, 4.4, 5.5kN으로 라체트 휠로 하중을 가하여 변화시키면서 그때의 하중을 하중 게이지에서 측정하고 압력을 토크 게이지에 의하여 측정한다. Fig. 5에서는 V-블록과 저널이 서로 접촉하여 회전하는 상태에서 직접하중[D.L]이 가해지며 수직 법선하중[N.L]이 발생하여 저널과 V-블록에 흠집이 생긴다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 코팅층의 특성

코팅층의 표면형태는 그의 결정입경, 표면조도 등의 구조를 반영하는 것으로 세라믹 코팅에 있어서 실제로 매우 중요한 인자이다. 따라서 코팅층의 두께 표면형상 표면조도를 알기 위해서 SEM 및 표면조도측정기를 이용하여 시험한 결과 코팅층의 두께는 5~6 μm로 비교적 균일하게 나타났다으며 각 증착 층의 절단면 형상은 Fig. 6에 나타내었고 TiC 코팅 층이 TiN이나 TiCN코팅층보다 좀더 거친 표면을 나타내고 있다.

이러한 결과를 표면조도 측정기로 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다.

경도 시험결과는 TiN 코팅층의 경도 값을 10g중의 하중으로써 10회 이상 측정된 결과 Ti(CN) 코팅층이 TiC, TiN보다 경도가 강하고, TiC가 TiN보다 더 높은 강도를 나타

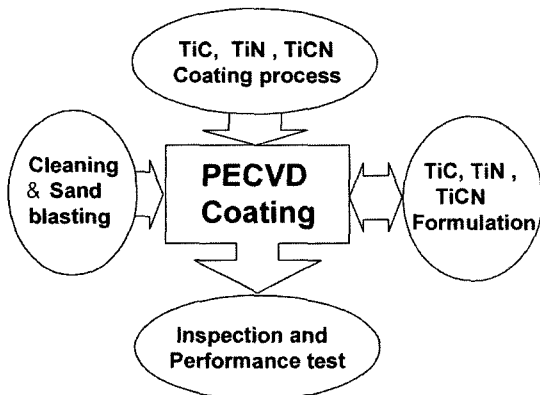


Fig. 3 Overall process for TiC, TiN and Ti(CN) coating

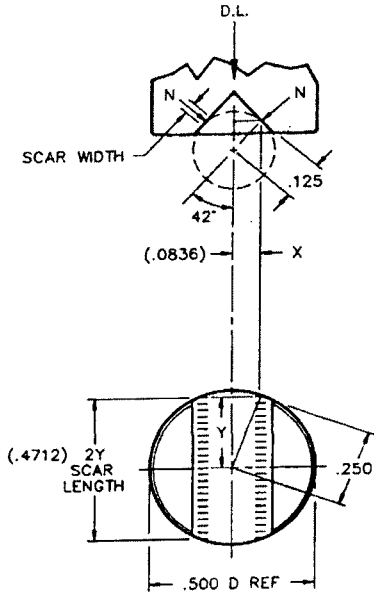
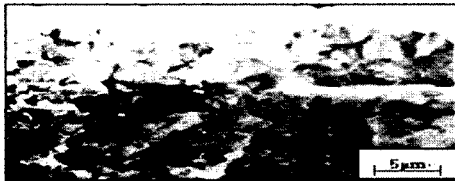


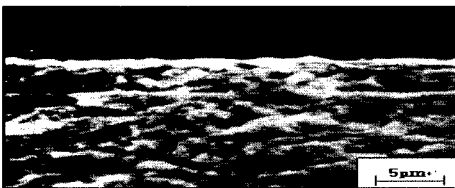
Fig. 5 Journal and V-block scar area



(a) TiC



(b) TiN



(c) Ti(CN)

Fig. 6 Typical SEM of the fracture cross section of coating films deposited

Table 3 Surface roughness of each specimen

Specimen	pin (모재)	TiC	TiN	Ti (CN)
Surface Roughness $R_{max}(\mu m)$	0.18	0.084	0.062	0.041

내며, 결정조직도 미세한 반면 표면 거칠기가 TiN보다 거칠었다.

3.2 하중변화에 따른 마찰특성

Fig. 7은 하중변화에 따른 마찰특성을 나타내었고 이때 총 미끄럼 거리는 3.2m이다. 그림에서 나타난 바와 같이 하중을 1.1, 2.2, 3.3, 4.4, 5.5kN 등 1kN씩 단계별 상승시키면서 측정한 결과, 코팅하지 않은 경우는 윤활 조건 하에서도 1.1(KN)에서부터 급격한 변화를 보이다가 2.2(KN)에서 시저(seizure)가 발생하였고, TiN 과 TiC는 초기에는 다소 높은(약 0.03~0.05)경향이 있으나 2.2kN이후 안정적인 모습을었으며, 건 마찰 상태에서 하중작용의 증가에 따른 마찰 계수가 감소하는 이유는 초기 마모 상태를 지나 일정 구간 정상상태를 지날 때까지는 감소가 되나 이후 4.4kN이후부터는 표층의 박리가 일어나면서 증가하기 시작하였으며 전반적으로 마찰계수 값이 0.02~0.04범위 안에 있다. 그러나 Ti(C,N)의 경우는 0.02 안 밖으로써 보다 더 마찰특성이 우수하였다.

3.3 하중변화에 따른 단위압력특성

Fig. 8에서는 하중변화에 따른 천이 과정을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 코팅하지 않은 경우에 초기 2.2kN까지는 다소 안정되어 보이나 그 후부터는 스키핑(scuffing)

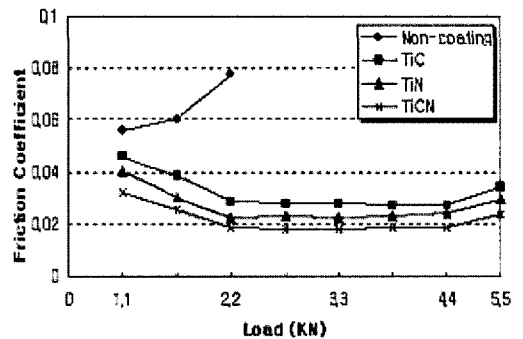


Fig. 7 Friction coefficient vs load

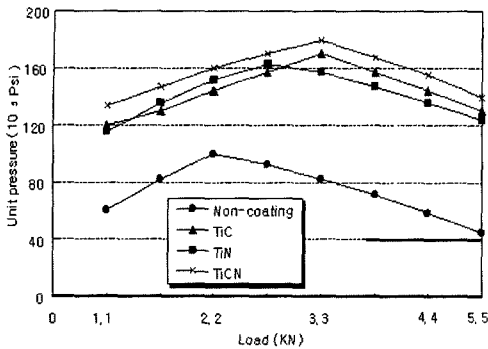


Fig. 8 Unit pressure vs load

발생으로 인해 급격한 감소를 보였고, TiN과 Ti(CN)은 근소한 차이를 보이면서 거의 완만하게 증가를 보이다가 3.3 kN부근에서 천이가 이루어졌다. 그러나 TiC 다른 경우에 비해 초기마모로 인하여 먼저 2.2kN을 넘어서면서 160×10^3 psi의 단위압력을 가진 뒤 천이하여 서서히 안정된 경우를 나타내었다. 따라서 천이 점에 따른 단위압력 특성, 즉 극압특성은 코팅하지 않은 경우보다 코팅한 경우가 보다 안정적이고 또한 코팅한 경우도 $TiN < TiC < Ti(CN)$ 으로 우수하였다.

3.4 시간변화에 따른 마모특성

Fig. 9는 코팅하지 않은 경우 총 미끄럼 거리 1.5m가 경과되면서 응착마모(adhesive wear)형태의 마모 발생이 시작되어 파괴(Failure)가 발생하였고, TiN, TiC, Ti(CN)의 경우 초기 미끄럼 거리 1.2m가 경과되면서 극히 미소량의 마모를 보이며 안정적이었다. 그러나 실험시작부터 0.5m까지의 마모는 초기 마모로 본 실험에서는 이 초기마모를 고찰하지 못하였다.

Fig. 10은 비마모량 산출 식에 의해 각각의 재료들에 대한 비마모량을 나타내었다. 이때, 코팅의 경우는 코팅하지 않은 경우보다 약 20~30%정도의 낮은 내마모성을 가진 것으로 나타났는데 이는 코팅재의 고 경도성과 코팅 후 표면 거칠기에 의한 것으로 사료된다.

3.5 미끄럼 거리에 따른 온도특성

Fig. 11은 코팅하지 않은 경우 급격한 온도상승으로 인해 30분이 지나면서 파손이 발생하였다. 그러나 코팅의 경우 점차 온도증가와 함께 불안정한 출발을 보였으나, 40~50분에서 서로 미세한 차이는 있지만 안정적이었다. 따라서, 이

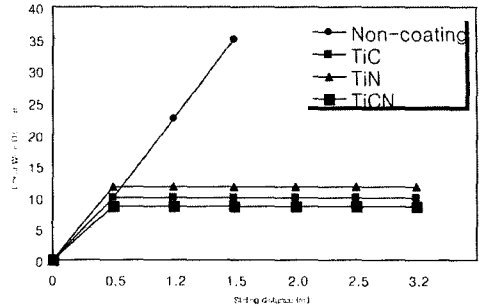


Fig. 9 Linear wear in ratchet wheel teeth with sliding distance

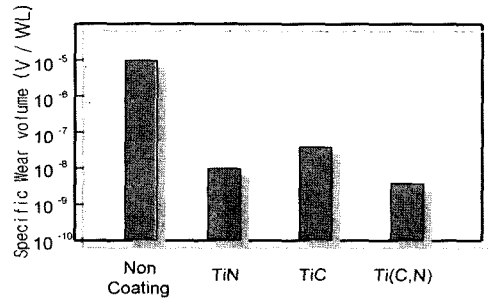


Fig. 10 Specific wear amount of various coatings

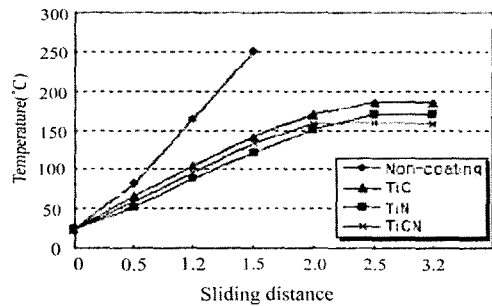


Fig. 11 Temperature vs Sliding distance

는 TiN이나 TiC등이 갖는 고온 고경도 등에 따른 물성들에 의한 것으로 사료되었다.

4. 결론

PECVD공정에 의한 탄화, 질화 티타늄과 비 코팅의 경우 마찰 마모 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 표면 거칠기는 TiC가 가장 거칠었으며, 경도는 Ti(CN)이 가장 크고 TiC, TiN순이었다.
- (2) 비 코팅의 경우에는 윤활조건 하에서도 초기 단계에서 파손 현상이 나타난 반면, 코팅의 경우에 초기단계에는 높은 마찰계수를 보이다가 하중의 증가에 따라 마찰계수는 점차 낮아져 TiC, TiN, Ti(CN)순으로 안정화가 되었다.
- (3) 단위압력변화는 비 코팅의 경우 윤활조건 하에서도 초기단계에서 천이가 이루어진 반면, 코팅의 경우 높은 단위압력에서 천이가 이루어져 극압특성이 보다 안정적이고, TiN<TiC<Ti(CN)순으로 우수하였다.
- (4) 마모 특성은 비코팅이나 코팅의 경우 모두 초기에는 급격한 마모로 인해 급한 경사를 보이다가 시간이 경과함에 따라 비 코팅의 경우는 직선적으로 증가하다 바로 파손되고, 코팅의 경우는 장시간에도 안정적으로 나타나 마모 특성이 우수하였다.
- (5) 온도특성은 온도 증가시 마찰열에 의하여 Ti(CN), TiN, TiC순으로 마모가 증가하였고, 초기에는 급격한 증가를 보였다. 250℃ 이후부터는 비 코팅의 경우 파괴가 발생하였으나, 코팅의 경우 접촉면은 온도증가에 크게 영향을 받지 않았다.

후 기

이 논문은 2005년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 수행됨.

참 고 문 헌

- (1) Cho, J. G., and Choi, M. S., 1994, "An Experimental Study of the Modified Chemical Vapor Deposition Process-Temperature Distribution and Particle Deposition Measurements," *KSME*, Vol. 18, No. 11, pp. 667~682.
- (2) Rhee, B. G., Oh, S. M., and Cho, Y. H., 1998, "A Study on the Characteristics of Ceramics Coating with PVD," *KSME*, Vol. 22, No. 7, pp. 1229~1236.
- (3) Holmberg, K., and Matthews, A., 1994, "Coatings Tribology-Properties," *Techniques and Applications in Surface Engineering*, pp. 382~386.
- (4) Oh, S. M., Rhee, B. G., and Jeong, B. S., 2003, "Wear Behaviors of Ceramics TiN, TiC and TiCN with Arc Ion Plating," *KSME International Journal*, Vol. 17, No. 12, pp. 1904~1911.
- (5) Park, J. B., 1993, *A Study on the Lubricational Characteristics with TiN Coating of Metal Surface*, Wonkwang University Industrial Graduate School.
- (6) Oh, S. M., Chae, W. S., Rhee, B. G., and Kim, D. H., 1999, "A Study on the Tribological Characteristics of Surface Modification(The 1st)," *Journal of the KSPE*, Vol. 16, No. 5, pp. 145~150.
- (7) Toth, L. E., 1971, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York and London, p. 106.
- (8) Kim, N. Y., Ko, J. B., and Lee, D. J., 2002, "A study on the Tool Wear and Cutting Characteristics in the Machining of Ti-6Al-4V Using Tungsten Carbide Tool," *Transactions of KSMTE*, Vol. 11, No. 2, pp. 9~16.
- (9) Peterson, M. B., and Winer, W. O., 1980, *Wear Control Handbook*. ASME., p. 894.
- (10) Yoo, J. H., Kook, J. H., and Kim, M. K., 2001, "A study on the Cutting Characteristics of non-ferrous metals using diamond turning machine," *Transactions of KSMTE*, Vol. 10, No. 5, pp. 130~136.
- (11) Chung, Y. W., and Kim, J. H., "Turning Characteristics of Fiber-Reinforced Plastics by Coated Tools," *Transactions of KSMTE*, Vol. 10, No. 3, pp. 38~42.
- (12) Lee, Y. M., Son, H. S., and Kim, J. Y., 1996, "Enhancement of wear Resistance of TiN Coated High Speed Steel Tools Through Improving Some Coating Processes," *Journal of the KSPE*, Vol. 13, No. 11, pp. 32~37.
- (13) Holmberg, K., Andersness, P., and Valli, J., 1987, "Three body interaction in metal-ceramic and ceramic-ceramic contacts," *Proc. 14th Leeds-Lyon Symp. on Tribology*, pp. 227~235.
- (14) Andersson, P., 1992, "Water lubricated pin on disc tests with ceramics," *Wear*, Vol. 154, pp. 39~47.
- (15) Vyskocil, J., and Musil, J., 1990, "Are Evaporation of Hard Coating : Process and Film Properties," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 43, pp. 299~311.