

Ti-Al-Si-N 코팅막의 마모거동에 미치는 Si 함량의 영향

진형호 · 김정욱 · 김광호 · 윤석영[†]

부산대학교 재료공학부

(2004년 8월 20일 접수; 2004년 10월 29일 승인)

The Effect of Si Content on the Tribological Behaviors of Ti-Al-Si-N Coating Layers

Hyeong-Ho Jin, Jung Wook Kim, Kwang Ho Kim, and Seog-Young Yoon[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received August 20, 2004; Accepted October 29, 2004)

초 록

아크 이온 플레이팅과 스퍼터로 구성된 하이브리드 시스템을 이용하여 다성분계 Ti-Al-Si-N 코팅막을 WC-Co 기판에 증착하였다. 증착시 Si 함량을 변화시켜 코팅막의 마모특성에 Si 함량이 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 마모 특성을 관찰하기 위하여 Ti-Al-Si-N 코팅막이 증착된 WC-Co 원판에 3 N의 하중, 0.1 m/s의 속도로 볼 온 디스크(ball-on-disk) 형태의 마모시험기를 이용하여 건식 마모 실험을 하였다. 상대재로는 스틸볼과 지르코니아볼을 사용하였다. 상대재가 스틸볼의 경우 Ti-Al-Si-N 코팅막의 마찰계수가 Ti-Al-N 코팅막의 마찰계수보다 낮게 나타났다. 이는 Si가 첨가되어 마모시 상대재와 코팅막 사이에 자기윤활효과(self-lubricant effect)에 의한 것으로 여겨진다. 코팅막과 스틸볼 사이에 응착 마모 거동을 보였으며, Si의 함량이 증가함에 따라 마찰계수는 감소하였다. 한편, 상대재가 지르코니아 볼의 경우 코팅막과 지르코니아 볼 사이에서 연삭마모 거동이 더 지배적이었고, Si 함량이 증가할수록 마찰계수는 증가하였다.

ABSTRACT

Ti-Al-Si-N coating layers were deposited on WC-Co substrates by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. The coatings were prepared with different Si contents to investigate the effect of Si content on their mechanical properties and microstructures. The dry sliding wear experiments were conducted on Ti-Al-Si-N coated WC-Co discs at constant load, 3 N, and sliding speed, 0.1 m/s with two different counterpart materials such as steel ball and zirconia ball using a conventional ball-on-disc sliding wear apparatus. In the case of steel ball, the friction coefficient of Ti-Al-Si-N coating layers became lower than that of Ti-Al-N coating layers. The friction coefficient decreased with increasing of Si content due to adhesive wear behavior between coating layer and steel ball. On the contrary, in the case of zirconia ball, the friction coefficient increased with increasing of Si content, indicating that abrasive wear behavior was more dominant when the coating layers slid against zirconia ball.

Key words : Ti-Al-Si-N, Tribology, Wear, Hybrid system

1. 서 론

산업의 고도화와 생산성 향상을 위해 고속기계공학이 보다 요구되고, 특히 작업환경이 점점 고온화됨에 따라 내산성, 기계적 특성 및 내마모성이 뛰어난 다성분계 경질 코팅막에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며, 최근에는 상용화되어 일부 적용되고 있다. 그 대표적인 예로 Ti-Al-N, Ti-Si-N 등이 있으며 Ti-Al-N 코팅막은 800°C 정도의 온도에서도 뛰어난 고온 안정성을 나타내고^{1,2)} Ti-Si-

N 코팅막은 40 GPa이상의 초경도 특성을 나타내어 주목 받고 있다.³⁻⁵⁾ 하지만, 보다 우수한 특성을 갖춘 차세대 경질 코팅막 개발의 필요성은 더욱 증대되어 선진국을 중심으로 새로운 4성분계 물질에 대한 연구 개발로 이어지고 있으며 현재 Ti-Al-N과 Ti-Si-N의 장점을 모두 나타내는 Ti-Al-Si-N 코팅막에 대한 연구가 진행되고 있다.^{6,7)}

경질코팅 공정의 하나로 아크이온 플레이팅(AIP)은 높은 전류밀도와 이온화율에 의한 빠른 증착속도를 가지고 있으며, 다양한 기판위에 우수한 밀착성을 가지는 코팅막을 제조할 수 있는 장점을 갖고 있는 공정이다.^{8,9)} 그러나 비전도성을 가지고 취성을 나타내는 Si타겟(target)에 적용하기 어렵기 때문에 최근 AIP와 스퍼터링(sputtering)을 혼합한 하이브리드 증착 시스템(hybrid deposition system)으

[†]Corresponding author : Seog-Young Yoon

E-mail : syy3@pusan.ac.kr

Tel : +82-51-510-2487 Fax : +82-51-512-0528

로 Ti-Al-Si-N 코팅막을 증착하고 있는 실정이다.¹⁰⁾

본 연구에서는 AIP와 sputtering을 혼합한 hybrid deposition system을 이용하여 Ti-Al-Si-N 코팅막을 WC-Co 모재에 증착하였으며, 경도가 다른 상대재(counterpart materials)를 사용하여 실리콘(Si) 첨가량에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막의 마모거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 증착

Ti-Al-Si-N 코팅막을 AIP와 sputtering을 혼합한 hybrid deposition system을 이용하여 WC-Co 모재에 증착시켰다. 모재는 지름 25 mm, 두께 2.5 mm, 평균 표면거칠기가 약 0.3 μm 인 disc 형태이며, 시편표면에 잔존하는 유기물 및 기타 불순물을 제거하기 위하여 아세톤과 알코올을 사용하여 초음파 세척을 하였다. 증착에 사용된 장비의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. Ti-Al 합금 target을 장착한 arc

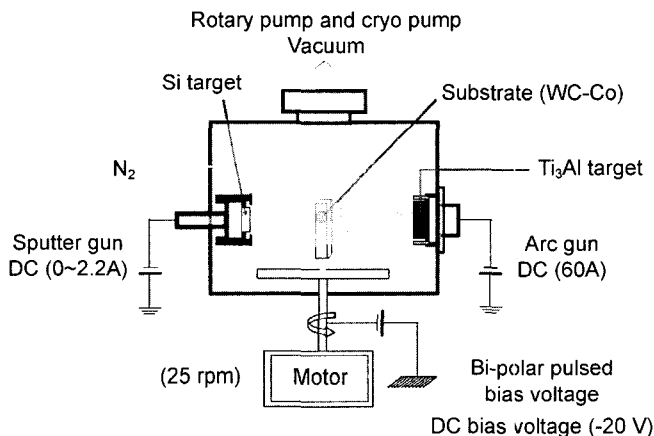


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid system using AIP and sputtering techniques for Ti-Al-Si-N coating layers.

Table 1. Typical Deposition Condition

	Ti-Al-N	Ti-Al-Si (9 at%)-N	Ti-Al-Si (15.7 at%)-N
Base pressure	6.2×10^{-5}		
Working pressure	3.5×10^{-4}		
Working gas ratio	N ₂ : Ar = 3 : 1		
Deposition source	Arc source	Ti ₃ Al (99.99%)	
	Sputter source	Si (99.99%)	
Arc current	60A		
Sputter current	0A	1.3A	2.2A
Substrate temperature	300°C		
Substrate bias voltage	-20 V		
Rotational velocity of substrate	25 rpm		

cathode gun과 Si target을 장착한 DC sputter gun은 챔버의 양쪽 벽면에 설치되어 있으며, 회전이 가능한 기판지지대(holder)는 두 target 사이의 직선상에 위치하며, arc cathode gun으로부터 350 mm, 그리고 DC sputter gun으로부터 250 mm 거리로 떨어져 있다. 고순도 99.999%의 Ti₃Al target과 99.99%의 Si target을 사용하였다. Ar gas (99.9999%), N₂(99.9999%)를 1 : 3의 비율로 주입하였으며, 모재의 온도는 챔버 안의 히터에 의해 300°C로 유지하였다. Hybrid deposition system을 이용한 Ti-Al-Si-N 코팅막의 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

코팅막의 두께는 stylus(α -step)와 주사전자현미경(scanning electron microscopy, HITACHI, S-2400)으로 측정하였으며, 박막의 결정구조는 X선 회절장치(X-ray diffraction, PHILIPS, X'Pert-MPD System)를 이용하여 분석하였다. 코팅막의 Ti, Al, Si, N의 각 성분의 정량분석을 위해 전자탐침 미량분석기(electron probe microanalyzer, Shimadzu, EPMA 1600)를 사용하였다. 코팅막의 경도는 30 mN 하중 하에서 미세 Vickers 경도기(Asaki, MZT)를 사용하여 측정하였다.

2.2. Wear Test

Ti-Al-Si-N 코팅막의 마찰(friction)과 마모(wear)특성을 ball-on-disc 마모시험기(R&B, Triboss PD-102)를 사용하여 평가하였다. 마모시험시 실험조건으로는 온도 25°C, 습도 25~30%의 조건에서 시행되었으며, 상대재(counterpart material)로는 평균강도가 700 Hv 0.2인 steel ball과 1800 HK인 zirconia ball(직경 6 mm)을 사용하였다.

Si 첨가량의 변화에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막의 마모거동을 보기 위하여 이동거리 500 m, sliding speed 0.1 m/s, 수직하중을 3 N으로 고정하였다. 시험후 마모트랙의 조직은 광학현미경(OLYMPUS, PMG3-613U W/Acc)과 주사전자현미경을 통하여 관측하였다. 마모트랙의 넓이와 깊이는 주사전자현미경과 stylus 장치를 사용하여 측정하였다. 마모시험 중에 발생된 wear debris의 조성분석은 에너지 분산 분광기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 및 경도

Fig. 2는 Ti-Al-Si-N 코팅막에서 Ti₃Al arc current를 60 Å으로 고정하였을 때 DC sputter current에 따른 Si 함량을 보여준다. DC sputter current가 0A에서 2.2A로 증가함에 따라 Si 함량도 0%에서 15.7%로 선형적으로 증가한다. 이는 hybrid deposition system에서 Si함량 제어가 용이함을 보여준다. 또한 Al/Ti 원자비는 Ti-Al 타겟의 비율인 3 : 1과 거의 같았다.

Fig. 3는 Si 함량의 변화에 따른 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 코팅막의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 회절패턴은 TiN 결

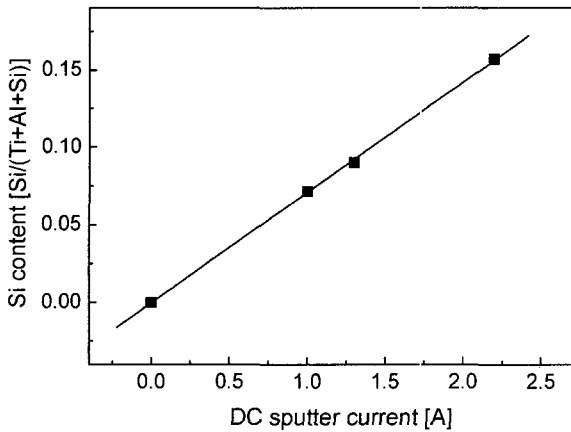


Fig. 2. Si content in Ti-Al-Si-N coating layers as a function of DC sputter current at fixed Ti₃Al arc current 60 Å.

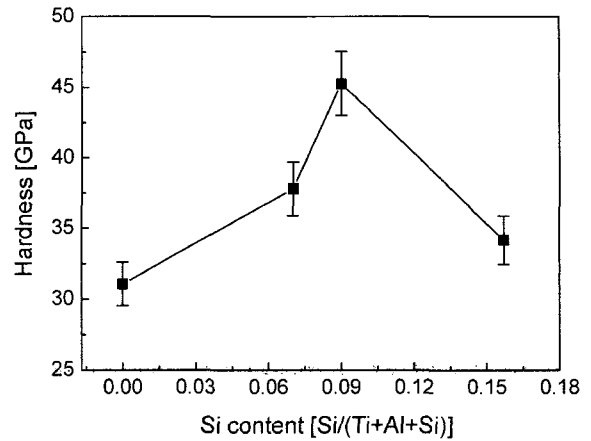


Fig. 4. Hardness value as a function of Si content in Ti-Al-Si-N coating layers.

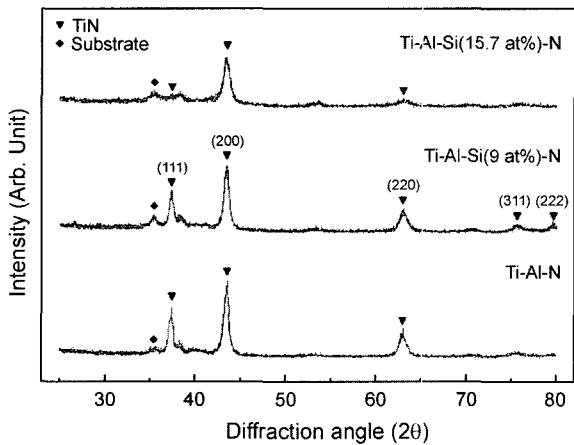


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ti-Al-N and Ti-Al-Si-N coating layers with various Si contents.

정인 (111), (200), (220), (311), (222) 등의 다배향성으로 성장하였음을 보여준다. 규화티타늄(titanium silicide)과, 질화규소(Si₃N₄) 결정상에 해당하는 XRD 패턴은 관측되지 않았다. Ti-Al-N에 Si가 첨가될수록 피크의 강도는 감소하고 퍼짐(broadening) 현상이 나타났다. 일반적으로 이 퍼짐현상은 입자크기감소 또는 결정격자 내부에서 발생하는 잔류응력에 의해 나타나는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾

Fig. 4는 Si 함량에 따른 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 코팅막의 미세경도를 나타내었다. Si 함량이 9%일때 최대경도 값인 약 45 GPa를 보였다. 이러한 경도값을 가지는 원인은 Stan Veprek이 제안한 nanocomposite structure의 개념으로 설명되어진다.⁴⁾ 그러나 15.7%에서는 다시 감소하였다. 이 원인은 비정질상의 Si₃N₄층이 두꺼워지기 때문으로 여겨지며, 이 현상은 앞선 연구결과와도 일치한다.¹²⁾

3.2. 마찰계수

Fig. 5는 상대재로 사용된 steel ball(Fig. 5(a))과 zirconia

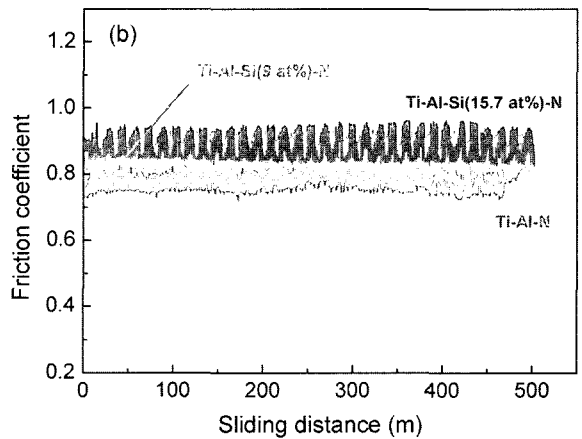
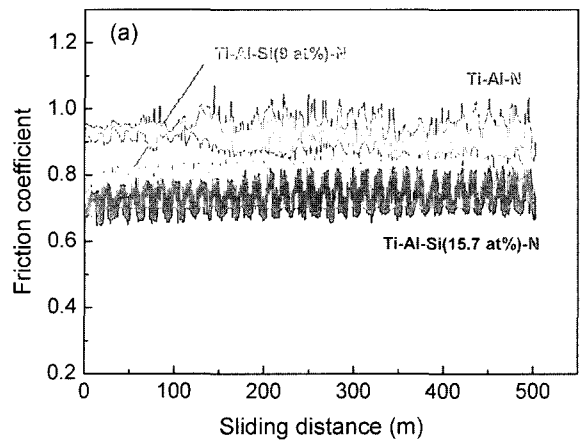


Fig. 5. Friction coefficients of Ti-Al-N, Ti-Al-Si(9 at%)-N and Ti-Al-Si(15.7 at%)-N coating layers against a steel ball (a) and a zirconia ball (b).

ball(Fig. 5(b))에 대한 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 코팅막의 마찰계수를 나타낸다. Steel ball의 경우 Si 함량이 증가함에 따라 마찰계수가 감소하였다. 이는 코팅막내의 Si₃N₄와 공기중의 H₂O가 반응하여 SiO₂ 또는 Si(OH)₂와 같은 자기

윤활막(self-lubricating layer)이 형성되어 이로 인해 마찰 계수를 감소시키기 때문으로 추정되며 이러한 반응을 tribochemical reaction이라 보고되어 있다.^{13,14)} Si 첨가량이 더욱더 늘어나면 마찰계수 또한 감소할 것으로 추정된다.⁶⁾

ZrO₂ ball의 경우 Si 함량이 증가함에 따라 마찰계수가 증가하는데 이는 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 코팅막과 상대재인 ZrO₂ ball이 각각 높은 경도를 가지므로 tribochemical reaction보다 연삭마모(abrasive wear)거동이 좀더 크게 작용하였기 때문으로 보여진다.

3.3. Steel Ball에 대한 마모거동

Fig. 6은 Si 함량과 상대재에 따른 마모트랙의 깊이와 넓이를 나타낸다. 상대재가 steel ball인 경우 Si가 첨가되면 마모트랙의 깊이는 작아지나 넓이는 커지는 현상을 나타내는데 이는 상대재인 steel ball의 경도가 Ti-Al-N, Ti-

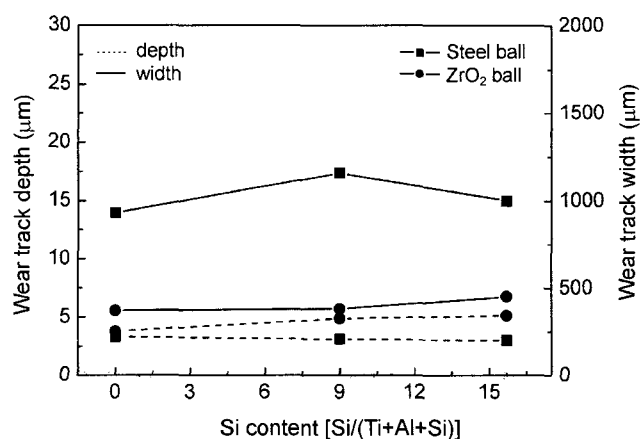


Fig. 6. Wear track depth and width after wear test for Ti-Al-N and Ti-Al-Si-N coating layers against the steel ball and zirconia ball.

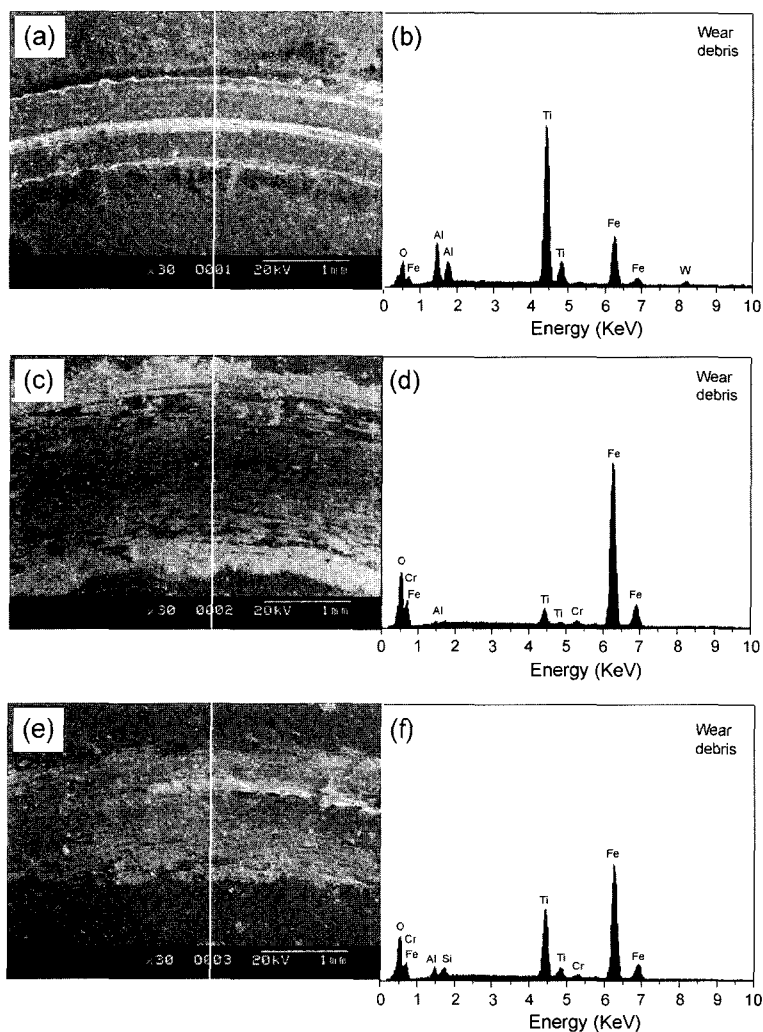


Fig. 7. Morphology and EDS analysis after wear test for Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N coating layers against steel ball: surface morphology (a) Ti-Al-N, (c) Ti-Al-Si(9 at%)-N, (e) Ti-Al-Si(15.7 at%)-N; EDS analysis of wear debris (b) Ti-Al-N, (d) Ti-Al-Si(9 at%)-N, (f) Ti-Al-Si(15.7 at%)-N.

Al-Si-N 코팅막보다 낮기 때문에 steel ball이 코팅막을 깎지 못하고 들어붙는 응착마모(adhesive wear)현상 때문으로 생각된다. Ti-Al-Si(9 at%)-N 코팅막보다 Ti-Al-Si (15.7 at%)-N 코팅막의 마모트랙 깊이와 넓이가 더 작게 나타나는데, 이는 코팅막내의 Si₃N₄와 H₂O가 반응하여 SiO₂ 또는 Si(OH)₂와 같은 자기윤활막이 형성되어 마찰을 감소시켰기 때문으로 여겨진다.

Fig. 7은 상대재로 steel ball을 사용하여 시험한 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 코팅막의 마모트랙의 형상과 wear debris의 성분분석 결과이다. Ti-Al-N 코팅막의 마모트랙은 표면이 매끄럽고 균일한 형상을 보이는 반면 Ti-Al-Si-N 코팅막의 경우는 표면에 debris의 응착이 많이 보여진다. EDS 분석결과 wear debris의 주성분은 Ti, Fe, Al이다. Ti-Al-N 코팅막은 Ti, Al이 많은 반면 Ti-Al-Si-N 코팅막은 Fe가 많이 나타난다. 이는 Ti-Al-N 코팅막 보다 경도가 더 높

은 Ti-Al-Si-N 코팅막에서 코팅막보다 경도가 낮은 steel ball의 손실이 더욱 많음을 보여준다.

3.4. ZrO₂ Ball에 대한 마모거동

ZrO₂ ball의 경우 Si 함량이 증가함에 따라 마모트랙의 깊이와 넓이가 커짐을 볼 수 있다. 이는 자기윤활막의 형성에 의한 윤활작용보다 연삭작용이 더 크게 작용하였기 때문으로 추정된다.

Fig. 8은 상대재로 ZrO₂ ball을 사용하여 시험한 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 코팅막의 마모트랙의 형상과 wear debris의 성분분석 결과이다. 마모트랙의 형상이 모두 비교적 매끄럽고 균일한 형상을 나타내며 표면에 debris의 응착도 거의 없다. 이는 ZrO₂ ball에 대한 마모거동은 연삭마모가 지배적임을 알 수 있다. EDS 분석결과 wear debris의 주성분은 Ti, Al이다. Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 코팅막의 경우 모두

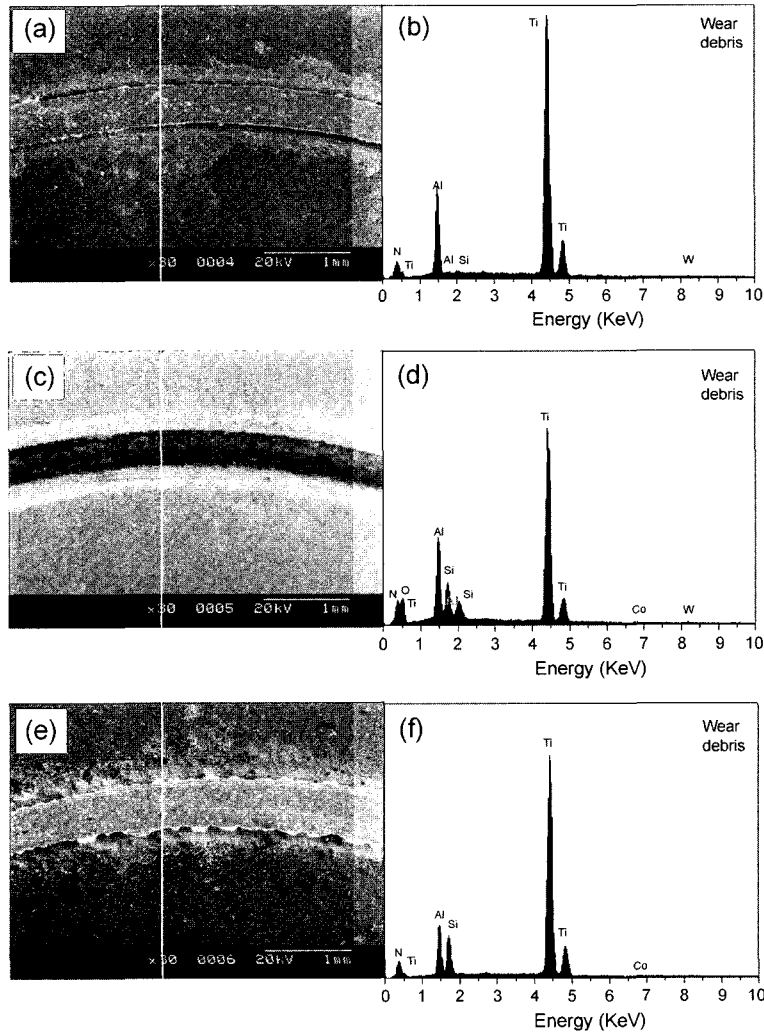


Fig. 8. Morphology and EDS analysis after wear test for Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N coating layers against zirconia ball: surface morphology (a) Ti-Al-N, (c) Ti-Al-Si(9 at%)-N, (e) Ti-Al-Si(15.7 at%)-N; EDS analysis of wear debris (b) Ti-Al-N, (d) Ti-Al-Si(9 at%)-N, (f) Ti-Al-Si(15.7 at%)-N.

비슷하게 나타나며 마모부피에 비례하여 양의 차이만 나타난다. 이는 상대재인 ZrO_2 ball의 경도가 높아 손실이 거의 없음을 보여준다.

4. 결 론

AIP와 sputtering을 혼합한 hybrid deposition system을 이용하여 Ti-Al은 AIP로 Si는 sputtering으로 Ti-Al-Si-N 코팅막을 WC-Co 모재에 증착하였다. Si 함량이 9.0 at% 인 Ti-Al-Si-N 코팅막에서 최대경도 값인 45 GPa을 나타내었다. 상대재가 steel ball인 경우 Si가 첨가됨에 따라 마찰계수는 감소하였고 마모부피는 줄어들었다. 이는 코팅막내의 Si_3N_4 와 공기 중의 H_2O 가 반응하여 SiO_2 또는 $Si(OH)_2$ 와 같은 자기윤활막이 형성되어 이로 인해 마찰계수를 감소시켰기 때문이다. 상대재가 ZrO_2 ball인 경우 Si가 첨가됨에 따라 마찰계수는 증가하였고 마모부피도 증가하였다. 이러한 현상으로 Si 첨가로 형성된 자기윤활막의 윤활효과보다 연삭마모(abrasive wear)현상이 지배적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부(MOST)의 지원을 받은 국가지정 연구실 사업(NRL)과 부산대학교 연구보조비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hakansson, J. E. Sundgren, and W. D. Munz, "Oxidation of Metastable Single-Phase Polycrystalline $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ Films: Kinetics and Mechanisms," *J. Appl. Phys.*, **67** [3] 1542-53 (1990).
2. S. Paldey and S. C. Deevi, "Single Layer and Multilayer Wear Resistant Coatings of (Ti,Al)N: A Review," *Mat. Sci. Eng. A*, **342** 58-79 (2003).
3. S. Veprek, S. Reiprich, and L. Shizhi, "Superhard Nanocrystalline Composite Materials: The TiN/ Si_3N_4 System," *Appl. Phys. Lett.*, **66** 2640-42 (1995).
4. S. Veprek, "Conventional and New Approaches Towards the Design of Novel Superhard Materials," *Surf. Coat. Tech.*, **97** 15-22 (1997).
5. F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaus, H. Garem, J. P. Riviere, A. Cavaleiro, and E. Alves, "Characterisation of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ Nanocomposite Films," *Surf. Coat. Tech.*, **133-134** 307-13 (2000).
6. I. W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C. G. Park, and K. H. Kim, "Deposition and Mechanical Evaluation of Superhard Ti-Al-Si-N Nanocomposite Films by a Hybrid Coating System," *Thin Solid Films*, **447-448** 443-48 (2004).
7. S. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, D. Schneider, A. Cavaleiro, and E. Alves, "Elastic Properties of (Ti,Al,Si)N Nanocomposite Films," *Surf. Coat. Tech.*, **142-144** 110-16 (2001).
8. M. Sakaki and T. Sakakibara, "Excitation, Ionization and Reaction Mechanism of a Reactive Cathodic Arc Deposition of TiN," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **22** [6] 1049-54 (1994).
9. D.-Y. Wang, C.-L. Chang, K.-W. Wong, Y.-W. Li, and W.-Y. Ho, "Improvement of the Interfacial Integrity of (Ti,Al)N Hard Coatings Deposited on High Speed Steel Cutting Tools," *Surf. Coat. Tech.*, **120-121** 388-94 (1999).
10. K. H. Kim, S.-R. Choi, and S. Y. Yoon, "Superhard Ti-Si-N Coatings by a Hybrid System of Arc Ion Plating and Sputtering Techniques," *Surf. Coat. Tech.*, **161** 243-48 (2002).
11. M. Diserens, J. Patscheider, and F. Levy, "Improving the Properties of Titanium Nitride by Incorporation of Silicon," *Surf. Coat. Tech.*, **108-109** 241-46 (1998).
12. S. H. Kim, J. K. Kim, and K. H. Kim, "Influence of Deposition Conditions on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Si-N Films by DC Reactive Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **420-421** 360-65 (2002).
13. S. Wilson and A. T. Alpas, "Dry Sliding Wear of a PVD TiN Coating Against Si_3N_4 at Elevated Temperatures," *Wear*, **86-87** 75-81 (1996).
14. J. Takadom, H. Houmid-Bennani, and D. Mairey, "The Wear Characteristics of Silicon Nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 553-56 (1998).